

乳化液废水湿式氧化后 SBR 处理研究

唐文伟¹, 曾新平^{2*}, 顾国维³

(1. 同济大学化学系, 上海 200092; 2. 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092; 3. 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: 研究了乳化液废水湿式氧化前后的可生化性和生物毒性变化, 并考察了 SBR 工艺处理湿式氧化后的乳化液废水的效果. 实验证明, 乳化液废水(COD = 48 000 mg/L) BOD₅/COD (B/C) 为 0.072 3, 相当于 0.120 mg/L 氯化汞毒性, 属难生化的高浓度有机废水. 经湿式氧化处理后, B/C 显著上升, 温度越高, B/C 上升幅度越大, 生物毒性降低越多. 在 220℃ 和 240℃ 湿式氧化后生物毒性分别降低 18.3% 和 50.8%. SBR 对 220℃ 湿式氧化出水具有良好地处理效果, 并具有较强的抗冲击负荷能力, 当进水 COD 为 1 500 ~ 3 000 mg/L 时, COD 去除率为 94.6% ~ 96.1%, 进水 COD 为 2 000 mg/L 时, 出水 COD 平均为 96.0 mg/L. WAO-SBR 处理乳化液废水具有良好的开发前景.

关键词: 乳化液废水; 湿式氧化; 生物毒性; SBR

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-1993-05

Treatment of SBR After Wet Air Oxidation of Emulsification Wastewater

TANG Wen-wei¹, ZENG Xin-ping², GU Guo-wei³

(1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: This article studied the change of possible biochemistry and toxicity of emulsification wastewater before and after wet air oxidation and also studied the treating effect of wet air oxidation on emulsification wastewater after SBR process. The experimental results indicate that the toxicity of emulsification wastewater is equivalent to that of 0.12 mg/L HgCl₂, while initial COD 48 000 mg·L⁻¹ and BOD₅/COD (B/C) 0.072 3 in the inlet wastewater, and that the wastewater is highly concentrated organic wastewater. After WAO treatment, the value of BOD₅/COD increases clearly. While the temperature is higher, the rise scope of B/C is bigger, and the biological toxicity reduces more. At 220℃ and 240℃, the biological toxicity of wastewater decreases by 18.3% and 50.8% after WAO treatment, respectively. It can be seen that SBR treatment process has a perfect effect on WAO output water at 220℃ and has the strong anti-impact load ability. With respect to the initial COD 1 500 ~ 3 000 mg/L in the inlet wastewater, it exhibits the efficiency of 94.6% ~ 96.1% COD removal. While initial COD 2 000 mg/L in the inlet wastewater, the average COD in the outlet wastewater is 96.0 mg/L. The WAO-SBR process developed with respect to the emulsification wastewater treatment has a potential application prospect.

Key words: emulsification wastewater; wet air oxidation; biological toxicity; SBR

废水中有机物在湿式氧化(wet air oxidation, WAO)过程中生成一系列中间产物, 如低分子有机酸、醇、酮等^[1], 这些小分子有机物一般较难化学氧化但极易被微生物降解. WAO 的处理程度取决于反应温度和时间, 温度越高、时间越长, 氧化越彻底, 但温度过高, 会使系统压力迅速上升, 导致整个系统能耗显著增加. 为充分发挥 WAO 对高浓度难降解有机废水的解毒能力和生化法处理简单有机物的经济性, 可将 WAO 作为生化法的前处理, 为生化处理提供低毒进水及适当的有机负荷. 这种联合处理工艺既能克服单独采用 WAO 使操作条件过于苛刻、投资与运行费用较高, 又可解决直接用生化法难以奏效的缺陷. 因此, 近年来许多研究^[2-7]表明, WAO-生化联用工艺成为 WAO 的扩展方向之一.

序批式活性污泥法(SBR)集调节、曝气和沉淀

于一体, 具有投资少、效率高和操作灵活的优点, 已成功地应用于生活污水、城市污水、屠宰废水、啤酒废水、制药废水、化工废水等的处理^[8].

前期实验表明乳化液废水经 WAO 处理后仍高于排放标准^[9-12]. 因此本研究将首先探讨乳化液废水经 WAO 处理后的可生化性, 然后在驯化后的 SBR 反应器中进行生化处理, 考察了不同容积负荷下生化处理能力与效果.

1 材料与方法

1.1 实验装置

收稿日期: 2006-09-08; 修订日期: 2007-01-11

作者简介: 唐文伟(1968 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制工程.

* 通讯联系人, E-mail: zengxp@mail.tongji.edu.cn

考虑到 WAO 装置为间歇式以及 SBR 工艺特点,生化处理采用 SBR 工艺,SBR 实验装置包括 SBR 反应器、曝气装置、搅拌、废水贮槽等.为同时考察不同运行工况,采用 2 套装置(SBR1 容积为 3 L, SBR2 容积为 2 L),见图 1.

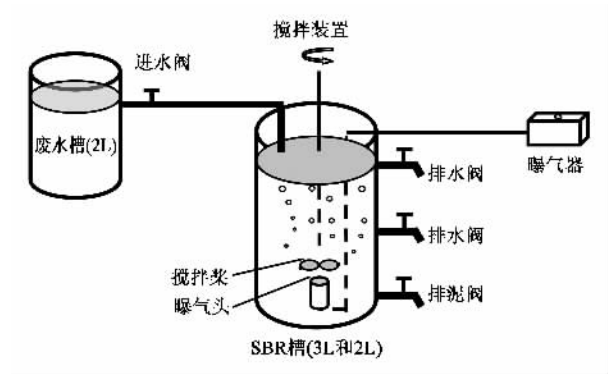


图 1 SBR 实验装置示意
Fig.1 Experimental equipment of SBR

1.2 WAO 出水的可生化性和生物毒性

用 BOD_5/COD (B/C) 近似反映湿式氧化出水的可生化性.

采用发光菌测试生物毒性.明亮发光杆菌 (*Photobacterium phosphoreum*) 在正常生活状态下,体内萤光素在有氧参与时,经萤光酶的作用会产生荧光,当受外界的影响,如化合物的毒性作用时,发光减弱并呈线性相关,因此可用发光度表征毒物的总体急性生物毒性.

1.3 水质分析方法

COD 采用重铬酸钾法, BOD_5 采用经典稀释法测试^[13].

2 结果与讨论

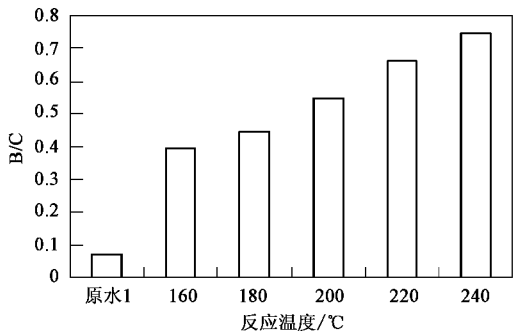
2.1 WAO 出水的可生化性和生物毒性

2.1.1 WAO 前后 BOD_5/COD 变化

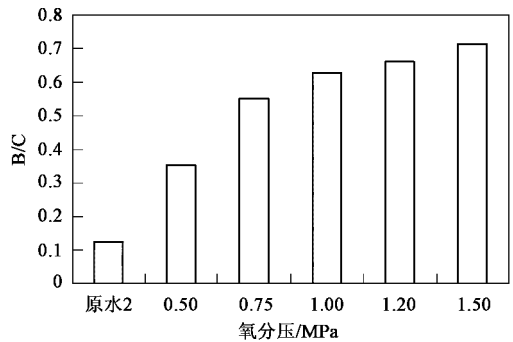
乳化液废水 WAO 处理前后 B/C 变化见图 2 和图 3.

B/C 分析表明,原水 (COD 为 48 000 ~ 511 20 mg/L) B/C 为 0.072 3 ~ 0.124,属极难生化的高浓度有机废水,其原因是由于含有较高浓度的聚氧乙烯型非离子表面活性剂等,生物降解性差,采用稀释生物氧化法直接处理乳化液废水难以奏效;经 WAO 处理后,有机物被大幅度去除, B/C 明显上升,可生化性得到显著改善.供氧充足时,不同温度下出水 B/C 不同程度上升,温度越高, COD 去除率越高, B/C 上升幅度越大; WAO 温度为 220℃ 时,出水 B/C 也随

供氧量增大而上升.



COD 为 48 000 mg/L, 1.12 MPa, 2 h
图 2 乳化液废水不同温度湿式氧化出水 B/C 变化
Fig.2 Change of B/C of output water of wet air oxidation of emulsification wastewater at different temperature



COD 为 511 20 mg/L, 220℃, 2 h
图 3 乳化液废水不同氧分压湿式氧化出水 B/C 变化
Fig.3 Change of B/C of output water of wet air oxidation of emulsification wastewater at different initial partial oxygen pressure

2.1.2 WAO 出水毒性变化

WAO 前后的相对发光度和生物毒性见表 1.

表 1 乳化液废水 WAO 前后相对发光度和生物毒性变化
Table 1 Relative luminosity and change of biological toxicity of emulsification wastewater before and after treatment of WAO

样品	COD /mg·L ⁻¹	相对发 光度/%	相当 HgCl ₂ /mg·L ⁻¹	毒性变 化/%
原水	48 000	18.5	0.120	—
WAO160℃	18 500	0.1	> 0.148 ¹⁾	> 23.3
WAO 180℃	17 100	0.35	0.148	23.3
WAO 200℃	11 800	18.4	0.114	- 5.0
WAO 220℃	6 540	25.7	0.098	- 18.3
WAO 240℃	4 720	49.8	0.059	- 50.8

1) 偏离线性范围,未量化

表 1 表明,原水具有相当于 0.120 mg/L 氯化汞浓度毒性;经 160℃、180℃ 湿式氧化后,虽然有机物浓度降低,但生物毒性反而上升,而 B/C 高于原水,可见以发光菌测试的生物毒性与废水 B/C 不具一致

性.原因是 BOD_5 测试是高倍稀释,已大大降低了有机物浓度或毒性物浓度,测生物毒性则未稀释,有毒物质抑制了发光菌活性,这反映了单纯采用 B/C 表征废水可生化性的局限性;在 200、220 和 240℃ WAO 处理后,出水生物毒性已低于原水,分别降低 5.0%、18.3% 和 50.8%.

2.2 湿式氧化出水的 SBR 实验结果

2.2.1 驯化阶段处理效果

驯化阶段除接种污泥外,并未投配生活污水或其它营养源,以 220℃ 反应 2 h 出水稀释作为进水,以非限制曝气方式进水,维持 SBR 池中反应阶段 DO 为 3~4 mg/L.实验结果见图 4 和图 5.

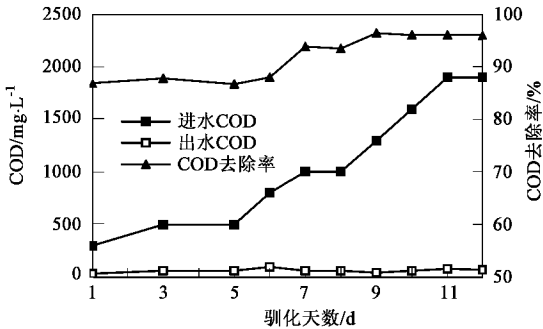


图 4 SBR1 驯化阶段 COD 及其去除率

Fig.4 COD of domesticated stage of SBR1 and its removal rate

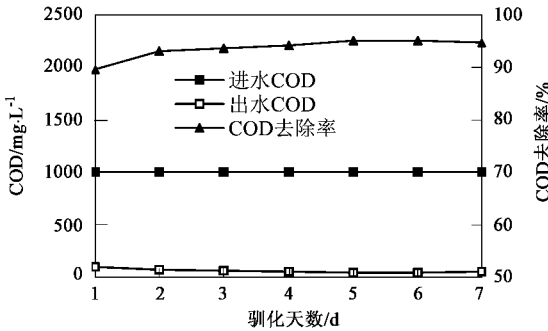


图 5 SBR2 驯化阶段 COD 及其去除率

Fig.5 COD of domesticated stage of SBR2 and its removal rate

SBR1 驯化表明(图 4),曝气 8 h,调节进水 pH (约 6.50)以维持系统酸碱平衡,随进水浓度逐步提高(COD 300~1 900 mg/L),出水 COD 略有上升并趋于稳定,去除率显著上升,最终达 96.0%,MLSS 为 3 560 mg/L,污泥呈褐色絮状,沉降性能良好.

SBR2 驯化表明(图 5),进水 COD 为 1 000 mg/L,曝气 10 h,调节进水 pH 值,均获得了较好出水,最终去除率为 94.7%,MLSS 为 2 467 mg/L.说明微生物已

很快适应该废水.

由此可见,乳化液废水经湿式氧化后,确实具有良好的可生化性,能迅速适应 SBR.

2.2.2 运行阶段处理效果

为考察 SBR 对不同温度 WAO 出水的适应能力,前期(SBR1 第 13~30 d, SBR2 第 8~15 d)和后期(SBR1 第 31~45 d, SBR2 第 16~27 d)分别采用 220℃ 和 200℃ WAO 出水稀释.实验结果见图 6 和图 7.

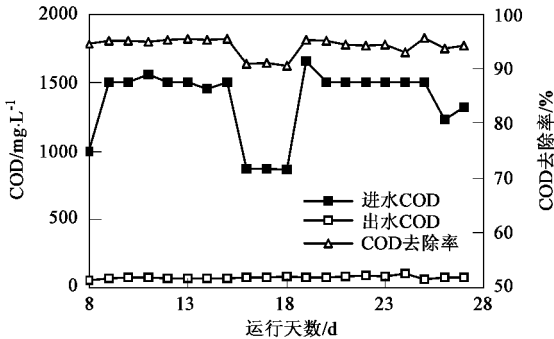


图 6 SBR2 运行阶段进出水 COD 及其去除率

Fig.6 COD of input and output water of running stage of SBR2 and its removal rate

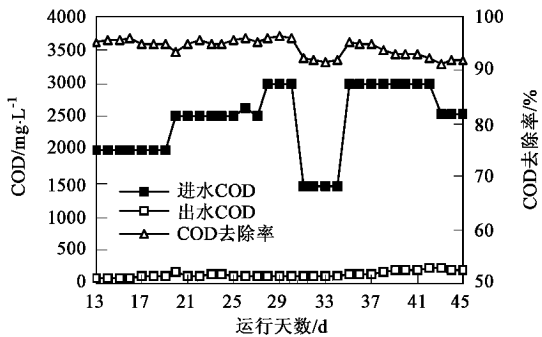


图 7 SBR1 运行阶段进出水 COD 及其去除率

Fig.7 COD of input and output water of running stage of SBR1 and its removal rate

SBR2 实验表明(图 6),第 1 阶段(第 9~15 d),进水 COD 1 455~1 560 mg/L, N_v (以 COD 计,下同)约 0.75 kg/(m³·d),曝气 10 h,出水 COD 平均 71.9 mg/L,去除率平均 95.2%;第 2 阶段(第 16~18 d),以 200℃ WAO 出水稀释作为进水,虽进水 N_v 降至 0.435 kg/(m³·d),曝气时间不变,出水平均 COD 79.6 mg/L,去除率降低,这是由于含有较多的表面活性剂, SBR 池内产生泡沫,影响了氧传质;第 3 阶段(第 19~27 d),前 1 d N_v 提高至 0.828 kg/(m³·d),去除

率显著上升,显示该系统有较强的抗冲击负荷能力;随后 N_v 恢复到 $0.75\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,出水 COD 平均为 83.2 mg/L ,去除率平均为 94.4% ;最后 2 d N_v 降至 $0.615\sim0.659\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,出水水质略有好转.

SBR1 实验表明(图 7),第 1 阶段(第 13~19 d),进水 COD $2\,000\text{ mg/L}$ 、 $N_v\ 1.00\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,曝气 10 h ,出水水质较好, COD $83.2\sim108\text{ mg/L}$,平均 96.0 mg/L ,去除率为 $94.6\%\sim95.8\%$,平均 95.2% ;第 2 阶段(第 20~30 d),前 8 d 进水 COD $2\,500\text{ mg/L}$ 、 $N_v\ 1.25\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,曝气从 10 h 增至 14 h ,出水 COD $112\sim135\text{ mg/L}$,去除率 $94.6\%\sim95.7\%$,MLSS 明显增大($5\,924\text{ mg/L}$),污泥负荷减小,出水渐趋稳定;后 3 d 进水 COD $3\,000\text{ mg/L}$ 、 $N_v\ 1.50\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,曝气 $12\sim14\text{ h}$,出水基本稳定在前一负荷水平;第 3 阶段(第 31~34 d),以 200°C WAO 出水稀释为 SBR 进水,进水 COD $1\,456\text{ mg/L}$,曝气 8 h ,出水 COD 无明显变化,但去除率降低;第 4 阶段(第 35~45 d),前 8 d N_v 升至 $1.50\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,虽延长曝气时间($14\sim16\text{ h}$),但出水水质变差,反应器内难降解有机物积累;后 3 d N_v 降至 $1.28\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,出水略有好转,但去除率略降,污泥变浅发白,泥龄过长趋于老化,总体看来由于 WAO 200°C 出水含较多难解有机物,存在恶化趋势.

综合 2 个反应器的结果,采用 WAO 220°C 出水,进水 COD $1\,500\sim3\,000\text{ mg/L}$ [$N_v\ 0.75\sim1.50\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$]能取得高效稳定的处理效果,出水 COD $68.0\sim135\text{ mg/L}$,去除率 $94.6\%\sim96.1\%$,因此 SBR 的进水 COD 以不超过 $2\,000\text{ mg/L}$ 为宜, COD $2\,000\text{ mg/L}$ 时,出水 COD 平均 96.0 mg/L ,平均去除率 95.2% ;采用 WAO 200°C 出水,去除率有所下降.

2.2.3 SBR 出水的 B/C 及生物毒性

以 220°C WAO 出水稀释成 $2\,000\text{ mg/L}$ 经 SBR 处理, COD 去除率 95.2% ,出水 B/C 为 0.042 ,从 B/C 看,可生化有机物浓度极低,废水已相当稳定,此时相对发光度超过 100% ,生物毒性已低于检测限.表明废水经 SBR 处理后已达到稳定化和无害化.

2.3 运行参数对出水水质的影响

2.3.1 曝气时间对出水水质的影响

曝气时间对出水影响见图 8.图 8 表明,在曝气初期,出水 COD 迅速降低, N_v 越高,降低速度越快,这一阶段主要是活性污泥中微生物的粘液层对有机物的吸附作用引起; 2 h 以后,随曝气时间延长,出水 COD 降低速度逐渐变缓, N_v 越高,最终出水 COD 越

高,最终 COD 去除率: $N_v\ 0.50 < N_v\ 0.70 < N_v\ 1.00 \approx N_v\ 1.25 \approx N_v\ 1.50\text{ [kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})]$,后期 COD 去除主要是微生物的生化作用进行代谢、转化的稳定过程完成,比吸附过程缓慢得多.

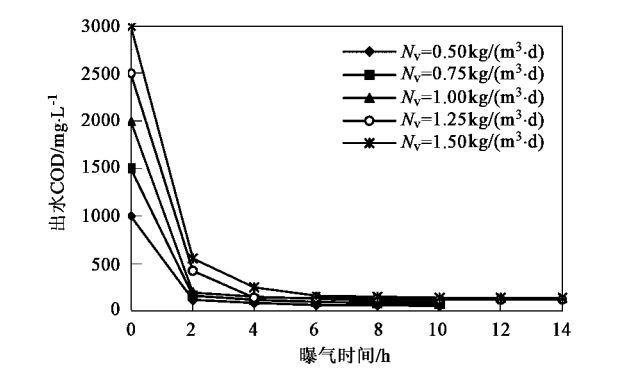


图 8 SBR 出水 COD 随曝气时间的变化

Fig.8 Change of COD along with aeration time

2.3.2 容积负荷对出水水质的影响

以 $N_v\ 0.500\sim1.50\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 且运行较稳定的各 4 组数据的出水 COD 及去除率对 N_v 作图(图 9),以最小二乘法拟合出水 COD 与 N_v 之关系为:

$$\text{COD} = 28.191e^{1.2279N_v}, r^2 = 0.9488 \quad (1)$$

式(1)表明,在 $N_v\ 0.500\sim1.50\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,出水 COD 随 N_v 增大呈指数上升.

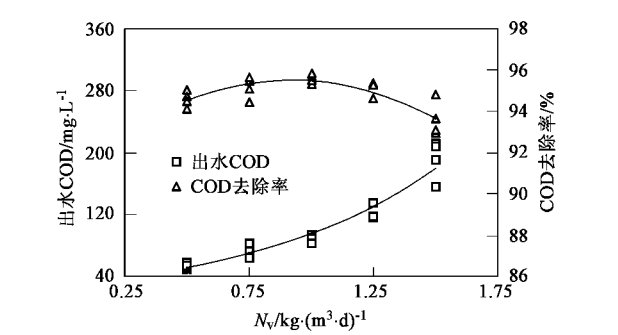


图 9 SBR 出水 COD、COD 与容积负荷 N_v 的关系

Fig.9 Relationship between COD, COD removal rate and N_v about output water of SBR

图 9 表明, COD 平均去除率在 $N_v\ 1.00\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时最大(95.2%),最大去除率相应的进水 COD $2\,000\text{ mg/L}$,平均出水 COD 为 96.0 mg/L ,以式(1)计算出水 COD 为 96.2 mg/L ,两者差别较小.

2.4 乳化液废水 WAO-SBR 处理的应用前景

采用 WAO-SBR 工艺处理乳化液废水,除具有联合发挥 WAO 工艺高效、快速、降低毒性和显著提高可生化性及 SBR 工艺经济的优势外,还具有下述优点:

①乳化液废水对设备腐蚀性极小,可采用普通不锈钢作为反应器主体材料,大大减少设备投资;②废水中有机物主要为表面活性剂、油等,浓度高,单位 COD 的热值高,易于实现能量自给,降低运行费用.

3 结论

- (1)乳化液废水(COD 为 48 000 mg/L)B/C 为 0.072 3,具有相当于 0.120 mg/L氯化汞毒性,属难生化的高浓度有机废水.
- (2)湿式氧化后 B/C 明显上升,温度越高,供氧越多,B/C 上升幅度越大,主要原因在于含有较多低级酸等易生化小分子有机物,当 WAO 温度 $\geq 200^{\circ}\text{C}$,生物毒性低于原水,温度越高毒性越低.220 $^{\circ}\text{C}$ 和 240 $^{\circ}\text{C}$,出水生物毒性分别降低 18.3%和 50.8%.
- (3)SBR 对 220 $^{\circ}\text{C}$ WAO 出水具有良好处理效果,并有较强抗冲击负荷能力,进水 COD 1 500 ~ 3 000 mg/L,出水 COD 68.0 ~ 135 mg/L,去除率 94.6% ~ 96.1%,进水 COD 2 000 mg/L时,出水 COD 平均 96.0 mg/L,平均去除率 95.2%.
- (4)WAO-SBR 能联合发挥 WAO 及 SBR 各自优势,具有良好的开发前景.

参考文献:

[1] Mishra V S, Mahajani V V, Joshi J B. Wet air oxidation[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(1): 2 ~ 48.

[2] Mantzavinos D, Hellenbrand R, Livingston A G, *et al.* Beneficial combination of wet oxidation, membrane separation and

biodegradation processes for treatment of polymer processing wastewaters[J]. Can J Chem Eng, 2000, 78(2): 418 ~ 422.

[3] Mantzavinos D, Lauer E, Sahibzada M, *et al.* Assessment of partial treatment of polyethylene glycol wastewaters by wet air oxidation[J]. Water Res, 2000, 34 (5): 1620 ~ 1628.

[4] Mantzavinos D, Sahibzada M, Livingston A G, *et al.* Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment [J]. Catal Today, 1999, 53 (1): 93 ~ 106.

[5] Mantzavinos D, Lauer E, Hellenbrand R, *et al.* Wet oxidation as a pretreatment method for wastewaters contaminated by bioresistant organics[J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(2-3):109 ~ 116.

[6] Otal E, Mantzavinos D, Delgado M V, *et al.* Integrated wet air oxidation and biological treatment of polyethylene glycol-containing wastewaters[J]. J Chem Technol Biot, 1997, 70 (2): 147 ~ 156.

[7] Lin S H, Chuang T S. Wet air oxidation and activated sludge treatment of phenolic wastewater[J]. J Environ Sci Health, 1994, A29(3):547 ~ 564.

[8] 桥本奖,须藤隆一,著.李至时,戴镇生,牛绍膺,译.新活性污泥法[M].北京:学术书刊出版社,1990.

[9] Tang W W, Zeng X P, Zhao J F, *et al.* The Study on the Wet Air Oxidation of Highly Concentrated Emulsified Wastewater and Its Kinetic[J]. Sep Purif Texhnol, 2003, 31 (1):77 ~ 82.

[10] 曾新平,唐文伟,赵建夫,等.湿式氧化处理高浓度难降解有机废水研究[J].环境科学学报,2004,24(6):945 ~ 949.

[11] 曾新平,唐文伟,赵建夫,等.高浓度难降解乳化废水湿式氧化影响因素研究[J].环境科学研究,2004,17(2):38 ~ 41.

[12] 曾新平,唐文伟,赵建夫,等.乳化液废水均相催化湿式氧化动力学[J].环境科学,2006,27(3):448 ~ 451.

[13] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.88 ~ 223.