



SBR 法处理焦化废水的有机物降解动力学

陈 平, 程建光

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东青岛, 266510)

摘 要: 对 SBR 法有机物降解动力学进行了分析和研究, 表明焦化废水有机物降解过程符合一级反应动力学关系, 并可利用该关系式求出不可降解有机物的量。

关键词: SBR 法; 焦化废水; 有机物降解; COD; 动力学

中图分类号: X703

文献标识码: A

SBR 法具有独特的间歇序批操作方式, 其典型工艺流程包括进水、反应、沉降、排水、闲置等 5 个步骤。反应器内容易实现好氧、厌氧、缺氧状态的转化, 并可通过调整各操作单元的时间适应不同的水质要求, 在许多难降解废水的处理中取得了较好的效果。本试验采用 SBR 法小型模拟试验装置处理焦化废水, 以探讨废水中有机物降解规律。

1 试验装置及运行方式

1.1 试验废水

取自肥城焦化厂废水处理站入口, 原水水质见表 1, 其中 pH=9.1。对所取水样加入混凝剂 FeCl_3 以去除部分 S^{2-} , CN^- , 油类等, 再适当稀释后作为试验进水。

表 1 废水浓度 (mg/L)

COD	BOD_5	酚	$\text{NH}_3\text{-N}$	S^{2-}	CN^-	油类
5 829	1 807	859	1 824	231	63	264

1.2 试验装置

试验装置由 SBR 反应器、曝气系统、搅拌系统及恒温系统组成。SBR 反应器为一透明塑料圆柱筒, 有效容积 10 L。曝气系统包括 LP-40 型空压机及烧结砂芯曝气头。搅拌器进行缺氧搅拌, 每一周期中通过虹吸管排除沉淀后的上清液 5 L。保持温度不低于 20 。

1.3 运行方式

采用二沉池回流污泥作种泥, 按下列方式操作: 瞬时进水 → 缺氧搅拌 4 h → 曝气 16 h → 停曝搅拌 2.5 h → 沉淀 1 h → 排水 0.5 h。稳定运行一段

时间后, 进行试验数据测定。运行周期为 24 h。

2 SBR 法处理焦化废水的有机物降解动力学

由于 SBR 法独特的间歇序批式操作方式, SBR 生化法具有自身的反应器数学模型。SBR 法的运行是典型的非稳定状态, 在充水阶段与反应阶段的混合液呈完全混合状态。反应阶段基质与微生物的浓度变化是连续的, 而在时间上呈理想的推流过程。

关于 SBR 法的基质降解动力学过程, 主要有两种观点。一是认为 SBR 法的基质降解过程服从 Monod 关系式, 即服从 $V=V_{\max} \frac{S}{K_s+S}$ 关系; 另一种观点认为, SBR 法的基质降解在进水期服从零级反应动力学关系 $-\frac{ds}{dt}=K_0X$, 在进水完成后的曝气期基质降解服从一级动力学关系 $-\frac{ds}{dt}=KXS$ 。由于实际污水中的不可降解有机物是普遍存在的, 无论是 Monod 模式还是一级动力学模式, 在以 COD 为指标研究和应用时, 均要考虑到不可生物降解有机物的影响。

本实验采用瞬时进水方式, 有机质的生物降解和生物增长主要发生在反应阶段。反应期活性污泥的增加量相对于系统中的高污泥浓度而言较小, 在反应阶段忽略 MLSS 的变化。

试验中进水 COD 1 218 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 221 mg/L, pH=8.5。与反应器内滞留液混合后, 测得初始浓度 COD 675 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 116 mg/L, MLSS 5 800 mg/L, 即 F/M 值为 0.17 kg COD/kg MLSS · d。曝气后每隔一定时间取上清液, 测定溶解性 COD, 结果见表 2。

表 2 溶解性 COD 历时变化

曝气时间/h	0	1	2	4	8	12	16
COD 浓度/(mg/L)	639	512	426	342	259	221	192
去除的 COD/(mg/L)	—	127	213	297	380	418	447

试验中,由于间歇进水,反应器中滞留液对进水有稀释作用,故曝气反应期间基质浓度较低,污泥浓度较高,即 F/M 值较小。一般来说,当 F/M 值介于 0.1~2.1 之间时,污泥处于生长率下降阶段。进水后曝气期 SBR 法有有机物降解速率应该服从一级反应动力学关系,即

$$-\frac{dS}{dt}=KX S \tag{1}$$

式中,S 为可降解溶解性 COD 浓度,mg/L;t 为曝气时间,h;X 为混合液污泥浓度,mg/L;K 为 COD 降解速率常数,L (mg·h)⁻¹。

在正常运行期间,污泥浓度 X 较高。反应器中污泥浓度的变化速率小至忽略不计,X 作为常数对待,于是在设 t=0 时 S=S₀,t=t 时 S=S_t 条件下,对上式积分可得:

$$\frac{S_0}{S_t}=e^{KXt} \tag{2}$$

式中,S₀ 为进水后可降解溶解性 COD 浓度,mg/L;S_t 为曝气时间的可降解溶解性 COD 浓度,mg/L。

于是,曝气时间 t 时所去除的 COD S_r 为

$$S=S_0-S_t \tag{3}$$

合并 2) (3) 式并整理可得

$$S=S_0(1-10^{-K_1t}) \tag{4}$$

式中 K₁=KX/2.3。

据 Thomas 图解法,(4) 式可改写为:

$$(t/S)^{1/2}=(2.3K_1S_0)^{-1/2}-(2.3K_1)^{2/3}/6S_0^{1/2}t \tag{5}$$

这是一条直线方程,根据所测数据藉托马斯作图法可求得 K 和 S₀,因为:

$$S=S_0-S_t \tag{6}$$

式中,S₀ 为 t=0 时溶解性 COD 浓度,mg/L;S_t 为不可降解溶解性 COD 浓度,mg/L。

所以,通过测定含曝气时间为零时的曝气时间的一组 COD 值,藉式 (5) 和 (6),不仅可求得一级反应动力学常数,还可求得不可生物降解的 COD 浓度 S₀。

对试验数据整理,得到线性回归方程:y=0.20+0.008 7x,回归相关系数 R=0.98,说明试验条件下 COD 降解过程可较好地服从一级反应动力学关系式。求得反应动力学常数 K₁=0.11 h⁻¹,S₀=492 mg/L,S_t=147 mg/L。

3 讨论

3.1 影响 COD 值的因素

试验中有有机物的浓度以 COD 值表示,COD 的变化不仅与微生物降解作用有关,而且还与曝气吹脱作用及硝化作用有关。

在 SBR 反应器中,曝气作用可部分吹脱废水中挥发性的有机物,使其不经微生物分解而直接逸入大气,这部分物质不再对废水的 COD 产生作用,其污染并未消除,只是转移到大气中而已。空曝试验表明了气体吹脱作用的大小,结果见表 3。

反应器中由于缺氧—好氧—厌氧交替状态的存在,在降解有机物的同时也实现了氮的脱除。通过硝化细菌、反硝化细菌的作用,NH₃-N 转化

表 3 空曝水样对 COD 的去除

曝气时间/h	0	4	8	12	16	24
COD 浓度/(mg/L)	1 212	1 154	1 113	1 089	1 070	1 058
去除的 COD/(mg/L)	-	4.8	8.2	10.1	11.7	12.7

为 NO₃⁻,NO₂⁻ 及 N₂。测得出水中 NH₃⁻-N,NO₃⁻-N,NO₂⁻-N 分别为 6.8 mg/L,47.1 mg/L,13.2 mg/L。由于 NO₂⁻ 会继续消耗水中的溶解氧,所以测得的出水 COD 值代表的有机物含量将偏高。

3.2 与 Monod 关系式求解结果比较

采用 Monod 关系式求解,由于焦化废水中含有较多的不可降解有机物,其表示式应为 $V=V_{max} \frac{S_0}{K_s(1+S_0)}$ 。若求 V_{max} 和 K_s,需要先确定不可降解有机物浓度 S₀。

S₀ 可依据下列方法来求。根据基质的质量浓度降解规律,可以求出平均基质的质量浓度 S 和降解速度 v。v=ΔS/(X×Δt),其中 X 代表污泥浓度,ΔS 为测定时间间隔 Δt 内的基质浓度变化量。作出 v—S 曲线,在 v=0 时,S 与横轴的交点就是难降解的物质浓度。

对试验数据整理,得到线性回归方程 y=0.693x-135,回归相关系数 R=0.97,S₀=195 mg/L。而实测值曝气 16 h 后 COD 为 192 mg/L,最终出水为 182 mg/L。采用 Monod 关系式求解得到的不可降解有机物浓度高于实测值。实际上继续延长反应时间,有机物浓度还会降低。因此认为此法不如一级反应动力学方程得到的 S₀ 更有实际意义。

4 结语

采用 SBR 法处理焦化废水,研究表明其 COD 降解过程符合一级反应动力学关系,并求得反应动力学常数 K₁=0.11 h⁻¹,S₀=492 mg/L,S_t=147 mg/L。

有资料表明,焦化废水中难分解物占 COD 组成成分的 5%~10%。利用高压液相色谱法和凝胶渗透谱法对焦化废水难降解物质分析发现,这些物质分子中含有苯酚型羟基、羧基、磺酸基等,并有酯键存在,是分子量平均为 1 000~1 500 的聚合物,呈酸性,酸性条件下沉淀。pH 从 8.3 降至 3.0 时,难降解 COD 可去除 28%,但此法用于焦化废水处理是不可行的。

由于焦化废水的有机物总有 5%~10% 不能生物降解,而进水 COD 又较高,因此生物处理后很难降至较低水平。焦化废水中有有机物的进一步去除需要吸附或混凝等深度处理。

参考文献

- [1] 何苗,张晓健,瞿福平,等.焦化废水中芳香族有机物及杂环化合物在活性污泥法处理中的去除特性[J].中国给水排水,1997,13(1):14-17.
- [2] 顾夏声.废水生物处理数学模式[M].北京:清华大学出版社,1997:54-60.
- [3] 方茜,张可方.SBR 法降解有机物的规律及动力学分析[J].广州大学学报,2002,1(5):76-79.
- [4] 侯红娟,周琪,杨云龙.焦化废水中难降解有机物处理试验研究[J].工业用水与废水,2002,33(4):41-44.
- [5] 陈启斌,杨云龙.水解酸化提高焦化废水可生化性的动力学分析[J].科技情报开发与经济,2004,14(5):164-165. (责任编辑:刘翠玲)

第一作者简介:陈平,女,1971 年 11 月生,2001 年毕业于山东科技大学,讲师,山东科技大学化学与环境工程学院,山东省青岛市经济技术开发区前湾港路 579 号,266510.

The Kinetics of Organic Matter Degradation by SBR in Coke-plant Wastewater Treatment

CHEN Ping, CHENG Jian-guang

ABSTRACT: This paper analyzes and studies on the kinetics of organic matter degradation by SBR process, and points out that the process of organic matter degradation by SBR for coke-plant wastewater fits in with the kinetic relation of the first order reaction, and by using this relational expression, we can determine the amount of the non-degradable organic matter.

KEY WORDS: SBR process; coke-plant wastewater; degradation of organic matter; COD; kinetics