



生物接触氧化工艺处理难降解有机废水的研究

丁晓玲¹, 贾春宁²

(1.天津大学, 天津 300072; 2.天津市环境保护科技信息中心, 天津 300191)

摘 要:本研究针对化学试剂厂难生物降解的有机废水特性,采用好氧生物接触氧化法对废水进行处理,生物膜载体选用中空、柱状聚丙烯填料。结果表明,该填料具有挂膜容易、处理效率高等优点,在溶解氧为 4.5mg/L,有机负荷为 1.2~1.3 kgCOD/m³·d 的条件下,COD 去除率可达 85%以上,处理后出水可达到我国污水综合排放二级标准。在此基础上,建立了废水处理的动力学数学模型。

关键词:生物接触氧化;化学试剂厂;难降解;有机废水;填料;溶解氧;有机负荷;数学模型

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1000-3770(2005)07-0020-05

本文针对化学试剂厂排放的难降解废水的特点,采用新型中空柱状填料与生物接触氧化工艺相结合,能经济、有效地去除废水中的 BOD、COD、油、固体悬浮物等,使出水达到国家污水综合排放标准(GB8978—1996)的二级排放标准^[1]。

1 试验方法与装置

1.1 废水来源与水质指标

试验用水取自某化学试剂厂,该厂污水主要由生产废水和生活废水两部分组成。根据对该厂生产工艺的分析可知,该厂污水主要由以下几部分组成:苯亚磺酸钠分离排水、ATC 生产废水、硝酸银尾气洗涤塔废水、化学试剂水洗工序排水、油剂和助剂的洗罐水、浓缩工序排水、地面冲洗水、循环水置换排水、除害塔废吸收液、氨吸收塔废液、油漆生产工艺醇化工序排水、循环水、清扫废水、职工浴室污水、各办公楼生活污水。

其中苯亚磺酸钠车间和 ATC 车间排放的废水是浓度最高、酸度最强、污染最严重的两股污水。

苯亚磺酸钠的生产原料为氯油、亚硫酸钠、火碱、盐酸等。其生产工序主要有:合成、甩干、中和、冷滤、浓缩、热滤、结晶、烘干。

2-氨基噻唑啉-4-羧酸(2-amino-thiazol-

ing-4-carboxylic acid),以下简称 ATC,是酶反应合成胱氨酸和半胱氨酸的重要中间体。由丙烯酸甲酯、氯气、硫脲、苯醌、氨水及溶剂二甲基甲酰胺等化工原料经加成、脱氯化氢、熟化、水解、关环等一系列反应合成。该反应过程中产生的废液含盐量高(NH₄Cl, NaCl),有机 COD 负荷高,含有大量有机副反应产物,如卤代烃、硫脲及其衍生物,难于生物降解。

ATC 产品为硫氮杂环噻唑啉的 α-氨基化合物,分子末端带有羧基且在 α 位上带有氨基,其合成过程中除原料外还产生大量副产物,如 α-卤代酸酯、α,β-卤代酸酯、硫脲及其衍生物甲基硫脲、异硫脲等,因而此类化合物具有难生物降解的特性^[2-3]。

试验用原水取自厂区污水排放总口,其水质指标分析结果见表 1。

表 1 原水水质指标分析结果

pH	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	SS (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	石油类 (mg/L)	苯胺 (mg/L)	色度 (倍)
2~3	800~900	120~150	80~90	60~70	20~30	3~4	90~100

从表 1 可以看出,该厂生产废水属于难生物降解(BOD₅/COD 值小于 0.2)^[4]的有机废水,且只有固体悬浮物一项指标达到排放标准。

1.2 试验装置

生物接触氧化系统采用连续进水,连续出水的



方式,由高位槽,流量计,生物接触氧化反应器,曝气系统等几部分组成。其流程如图1所示。

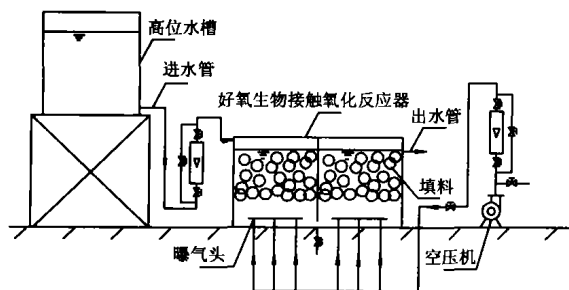


图1 生物接触氧化试验装置流程图

各部分说明如下:

预中和系统:由于原水水质为酸性,因此需预先用NaOH将pH值调至7左右,然后采用人工提至高位水槽,依靠自身重力通过转子流量计计量后进入生物接触氧化反应器。

生物接触氧化反应器:反应器为800mm×400mm×600mm的玻璃缸,有效容积0.16m³,分为前后两单元格,中间用玻璃挡板隔开,过水孔设在挡板最下部。设计水流方式为折流式,进水由反应器前单元格的上部流入,通过挡板下部的过水孔流至后单元格,出水孔设在后单元格的上部。反应器内填料填充率为75%。

曝气系统:气源为Z-0.056/7型空气压缩机,接触氧化反应器每格单元底部均布有4个条形曝气头,两格共计8个。总气量通过空气压缩机的放空阀来调节,每格的曝气量通过曝气支管上的减压阀来调节。

沉淀系统:由于采用生物接触氧化工艺,大部分微生物以膜的形式附着在填料上,且载体填料对悬浮物质有一定的截留能力。因此,随水流出的只有少量的衰老后自行脱落的生物膜,无须污泥回流装置。本试验采取在1000mL烧杯中静沉的方式来取代沉淀系统。

2 结果与讨论

2.1 生物膜载体的选择

作为生物接触氧化技术的核心,生物膜载体—填料的选择决定着处理效率的高低。本试验采用天津市环境保护科学研究院研制开发的中空柱状可移动生物填料,同其它填料相比,它具有以下特点^[5]:

制作材质选用熔喷聚丙烯,化学和生物稳定性好、不溶出有害物质、不引起二次污染;圆柱壁加工成网状,表面做亲水处理,容易附着微生物,挂膜速

度快;水流流态良好,阻力小,不易堵塞;与水的比重相近,为0.90;比表面积为500~600m²/m³;重量轻、安装简便、可根据污染负荷灵活增减填料体积;加工制造容易,造价相对低。

2.2 微生物菌种的驯化过程

微生物菌种的驯化试验采取连续进水,连续出水的方式,流量均为10L/h,即水力停留时间均为16h。实验发现,经过25d左右的驯化时间,有机废水的COD去除率可提高到80%以上。

驯化初期阶段,生物膜较薄,大约在0.5mm左右,呈土黄色。镜检有表壳虫、变形虫、聚屋滴虫及波多虫等鞭毛虫,10d后生物膜逐渐增厚至1mm左右,颜色也变深为黄褐色。镜检发现鞭毛虫数量减少,但出现一些游动型纤毛虫,如肾型虫,以及一些匍匐型纤毛虫,如游仆虫,它们都十分活跃,游动速度极快。经过25d的驯化时间后,好氧生物接触氧化系统基本趋于成熟,此时COD的去除率可达80%以上,出水浊度很低,生物膜厚度达到1.5~2mm左右,颜色也变为深褐色,有腥臭味。镜检生物相,出现大量固着型纤毛虫,有沟钟虫、独缩虫、聚缩虫等,还发现有少量吸管虫及轮虫,均非常活跃。而且在生物膜上能看到有不少丝状微生物,它们的菌丝体较长,呈乱发状,粗细一致,固着不运动。有资料表明,在生物接触氧化法中,丝状菌的繁殖不仅不会引起活性污泥法中的那种污泥膨胀,反而会使出水水质变好^[7]。

2.3 溶解氧对处理效果的影响

生物接触氧化法主要是利用好氧菌完成生物净化作用。微生物的氧化、合成和内源呼吸全部需要氧。所以,溶解氧是好氧生物接触氧化工艺的一个重要运行参数,它对于填料上的生物膜是否能充分发挥降解有机污染物的作用,维持氧化反应器的正常运行和提高生化处理效率有很大关系^[8]。

本试验在水温为28~31℃,水力停留时间为16h时,控制反应器在不同溶解氧值的条件下,对COD去除率进行测试。COD的去除率随溶解氧数值的变化曲线见图2。

由图2可知,溶解氧数值的高低直接影响到好氧微生物的代谢活性。为了提高生物接触氧化系统的处理效率,即在尽可能小的接触氧化池中用最短的时间来净化更多的有机污染物,必须向处理系统内提供足够的溶解氧。然而溶解氧过高,除了能耗增加以外,强烈的空气搅拌会使填料上固着的生物膜大面积脱落,造成处理效率显著下降,出水固体悬

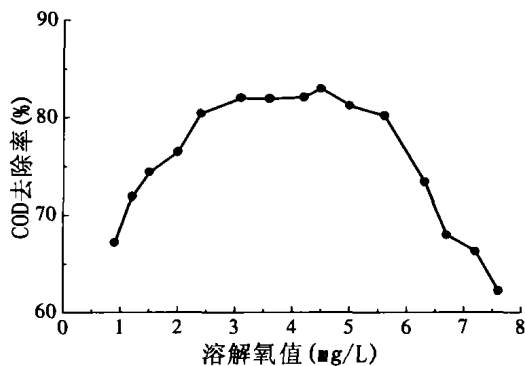


图2 COD 的去除率随溶解氧的变化曲线

浮物 ESS 增加而影响出水水质的后果。本试验的最佳溶解氧值为 4.5mg/L,相应的气水比为 9.5:1。此时,微生物菌最为活跃,COD 去除率及出水水质均良好且稳定。

2.4 有机负荷的确定

有机物容积负荷是反映生物接触氧化法净化效能的主要指标。由于被处理废水水质千差万别,填料上附着的生物膜本身状态变化很大,再加上处理装置(包括载体填料)和运行管理等方面的因素,因此一般通过试验来确定有机物容积负荷。

本试验在水温为 28~31℃,控制反应器溶解氧值在 4.5mg/L 的条件下,改变有机负荷,COD 的去除率随有机负荷数值的变化曲线见图 3。

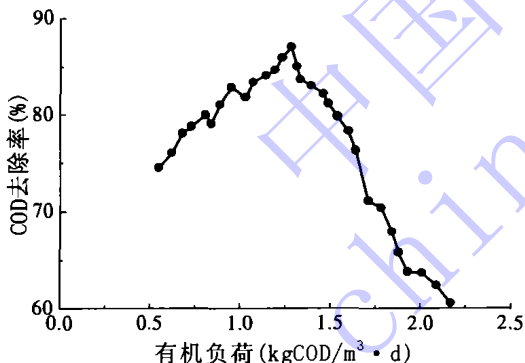


图3 COD 去除率随有机负荷数值的变化曲线

由图 3 可以看出,有机负荷在 1.2~1.3 kgCOD/(m³·d)之间时,COD 去除率比较稳定,基本维持在 85%以上。而当有机负荷进一步增大,高于 1.6kgCOD/(m³·d)时,COD 去除率明显下降。因此,根据试验结果,我们确定该生物接触氧化系统适宜的有机物容积负荷范围为 1.2~1.3 kgCOD/(m³·d)。

2.5 处理后出水水质

在水温为 28℃~31℃时,调节反应器溶解氧值为 4.5mg/L,且控制系统有机物容积负荷在 1.2~1.3 kgCOD/(m³·d)之间,对废水进行处理。出水水质指

标见表 2。

表 2 处理后出水水质指标

项目	pH	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	石油类 (mg/L)	苯胺 (mg/L)	色度 (倍)
出水 指标	6~7	60~130	10~15	50~60	15~20	1~2	0.5~1	20~30
国家 标准	6~9	≤150	≤60	≤200	≤50	≤10	≤2.0	≤80

由表 2 可知,处理后出水水质完全符合国家污水综合排放标准(GB8978-1996)的二级排放标准。

2.6 数学模型的建立

本实验采用两级生物接触氧化反应器进行串联使用,每级反应器内水的流态近似为完全混合型。根据化学反应的动力学理论,接触氧化池的物料平衡关系可用下述数学关系式描述^[9,10]:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)V=QS_0-QS-\frac{\mu_A X_A}{Y_A}V_A \quad (1)$$

式中, dS/dt 为单位容积氧化池的基质变化速率, V 为氧化池容积, V_A 为附着的生物膜容积, S_0 为进水基质浓度, S 为出水基质浓度, μ_A 为微生物比增长速率, $\frac{\mu_A X_A}{Y_A}$ 为单位容积附着的生物膜利用基质的速率, V_A 为附着的生物膜容积。

设接触氧化池内填料容积为 N 填料的比表面积为 a ,活性生物膜的平均厚度为 d ,则附着在填料表面上生物膜的总容积为:

$$V_A=Nad \quad (2)$$

将式(2)代入式(1),在稳态条件下,则得:

$$Q(S_0-S)=\frac{\mu_A X_A}{Y_A}Nad \quad (3)$$

微生物的比增长速率符合 Monod 关系式,设 K_s 为接触氧化池基质降解动力学常数,则式(3)可写为:

$$Q(S_0-S)=\frac{(\mu_{max})_A X_A}{Y_A} \cdot Nad \cdot \frac{S}{K_s+S} \quad (4)$$

当进水基质负荷率达到一定值以后,在溶解氧和其它环境条件(水温、pH 值等)保持不变的情况下,填料上生长的生物膜平均厚度可认为是不变的。因此,附着在单位填料表面上的活性生物量是一定的,可认为:

$$\frac{(\mu_{max})_A X_A}{Y_A}=\left[\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\mu_A}\right]_{max} \quad (5)$$

由于基质利用速率在数值上等于基质去除速率,若以 U_{max} 表示单位填料表面积上附着生物膜最



大去除基质的速率,则式(5)可用式(6)表示:

$$U_{\max} = \frac{(\mu_{\max})_A X_A}{Y_A} \cdot d \quad (6)$$

将式(6)代入式(4),可得:

$$\frac{Q(S_0 - S)}{Na} = \frac{U_{\max} S}{K_s + S} \quad (7)$$

以 U 表示单位填料表面上附着生物膜去除基质的速率,则

$$U = \frac{Q(S_0 - S)}{N \cdot a}, \text{并代入式(7)后可得到:}$$

$$U = \frac{U_{\max} S}{K_s + S} \quad (8)$$

本处理系统为两级串联的接触氧化池,因此,对于第一级接触氧化池,有:

$$U_1 - \frac{Q(S_0 - S_1)}{Na} = \frac{U_{\max_1} S_1}{K_{s_1} + S_1} \quad (9)$$

由于第一级氧化池出水基质浓度即为第二级氧化池进水基质浓度,因此,对于第二级氧化池,有:

$$U_2 - \frac{Q(S_1 - S_2)}{Na} = \frac{U_{\max_2} S_2}{K_{s_2} + S_2} \quad (10)$$

式(9)与式(10)相加可得:

$$U = U_1 + U_2 = \frac{U_{\max_1} S_1}{K_{s_1} + S_1} + \frac{U_{\max_2} S_2}{K_{s_2} + S_2} \quad (11)$$

简化得:

$$S_1 = \frac{NaU_{\max_2} S_2}{Q(K_{s_2} + S_2)} + S_2 \quad (12)$$

$U_{\max}$ 与 K_s 的大小同基质性质、微生物种群、填料种类和环境条件有关。利用式(9)和式(10),等号两边取倒数,得:

$$\frac{1}{U_i} = \frac{K_{s_i}}{U_{\max_i}} \cdot \frac{1}{S_i} + \frac{1}{U_{\max_i}}$$

以 U_i^{-1} 为纵坐标, S_i^{-1} 为横坐标,对一系列实验

数据进行线性回归分析,即可求得 $U_{\max}$ 与 K_s 的值。

本处理实验装置单级生物接触氧化池尺寸为 400mm×400mm×600mm,填料高 0.3m。因此,氧化池内填料容积为 0.048m³,填料比表面积为 540m²/m³,填料总表面积为 25.92m²,进水量 Q 为 0.192 m³/d。实验数据整理于表 3。

将此系列数据输入计算机进行线性回归分析,结果如下:

$$U_{\max_1} = 4.577 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}, K_{s_1} = 98.88 \text{ mg/L}, \text{回归分析}$$

标准误差为 0.24%;

$$U_{\max_2} = 4.346 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}, K_{s_2} = 121.41 \text{ mg/L}, \text{回归分析}$$

标准误差为 0.36%;

图 4 和图 5 为动力学常数的求解拟合直线图。在理想状况下, $U_{\max_1}$ 的数值应与 $U_{\max_2}$ 相等,相应的, K_{s_1} 的数值也应与 K_{s_2} 相等。但由于两级氧化池肯定存在着

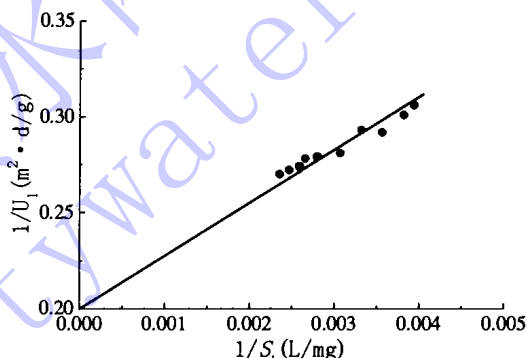


图 4 一级接触氧化池动力学常数的求解拟合直线

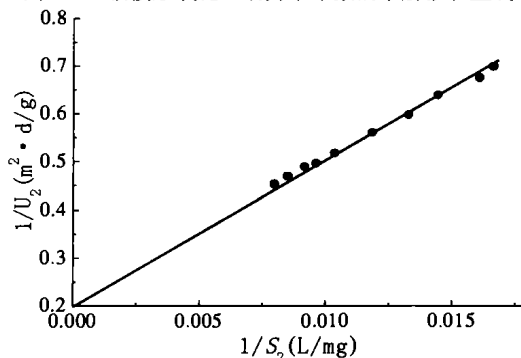


图 5 二级接触氧化池动力学常数的求解拟合直线

表 3 动力学数学模型试验数据整理

S_0 (COD) (mg/L)	S_1 (COD) (mg/L)	S_2 (COD) (mg/L)	U_1^{-1} (m ² ·d/g)	U_2^{-1} (m ² ·d/g)	S_1^{-1} (L/mg)	S_2^{-1} (L/mg)
695.4	253.6	60.1	0.306	0.698	0.00394	0.01664
710.3	262.1	62.2	0.301	0.675	0.00382	0.01608
743.2	280.7	69.3	0.292	0.639	0.00356	0.01443
762.1	301.4	75.3	0.293	0.597	0.00332	0.01328
805.4	325.7	84.5	0.281	0.560	0.00307	0.01183
841.7	357.6	96.7	0.279	0.517	0.00280	0.01034
862.3	376.3	103.9	0.278	0.496	0.00266	0.00962
878.9	385.4	109.3	0.274	0.489	0.00259	0.00915
901.5	405.2	117.6	0.272	0.469	0.00247	0.00850
923.4	423.5	125.4	0.270	0.453	0.00236	0.00797

微生物数量、生物膜厚度、溶解氧浓度等环境条件的微小差别,因此导致了一级和二级饱和常数及 $U_{\max}$ 值的差别。但由分析结果可知,这种差别并不是很大。将以上数值代入式(11)和式(12),可得出本实验的动力学数学模型为:

$$U = \frac{4.577 S_1}{98.88 + S_1} + \frac{4.346 S_2}{121.41 + S_2}$$

其中:

$$S_1 = \frac{112.65 S_2}{Q(121.41 + S_2)} + S_2$$



它反映了接触氧化池单位填料面积基质去除速率与基质浓度之间的动力学关系。

3 结 论

本试验采用好氧生物接触氧化法进行处理,在适宜的条件下,经过一定时期的菌种驯化(约需25d以上),有机废水的COD去除率可提高到80%以上,取得较为满意的结果。

选用中空、柱状聚丙烯填料作为生物膜载体,经试验证明,该种填料适合用于好氧生物接触氧化工艺处理化学试剂厂的有机废水。

本试验的最佳溶解氧值为4.5mg/L,相应的气水比为9.5:1。此时,微生物菌最为活跃,COD去除率及出水水质均良好且稳定。

有机负荷同处理效果有很大关系,有机负荷太大,接触停留时间过短,则处理效果下降,出水水质不能达标;反之,又不经济。本试验结果表明,该生物接触氧化系统适宜的有机物容积负荷范围为1.2~1.3 kgCOD/(m³·d)。

将微生物过程反应动力学与化学反应的理论相结合,建立起了反映接触氧化池单位填料面积基质去除速率与基质浓度之间动力学关系的数学模型,通过对一系列试验数据进行线性回归分析,确定了基质降解动力学常数。最后得出本试验的动力学数学模型为:

$$U = \frac{Q(S_0 - S_2)}{N \cdot a} = \frac{4.577S_1}{98.88 + S_1} + \frac{4.346S_2}{121.41 + S_2},$$

$$\text{其中: } S_1 = \frac{112.65S_2}{Q(121.41 + S_2)} + S_2$$

该工艺能经济、有效地去除废水中的COD等主要污染指标,使出水达到国家污水综合排放标准(GB8978-1996)的二级排放标准。

参考文献:

- [1] 环境质量与污染物排放国家标准汇编(第二版)[S].北京:中国标准出版社,1998.
- [2] 贾春宁,张小平.化学催化氧化法处理化工行业有机废水试验[J].城市环境与城市生态,1999,(4):12-14.
- [3] 胡洪营,藤江幸一.过酸化水素とその环境保全への应用[J].用水と废水,1997,(7):5-10.
- [4] 郭文成,吴群河.BOD₅/COD值评价污水可生化性的可行性分析[J].环境科学与技术,1998,(3):39-41.
- [5] 方志文.炉渣填料生物接触氧化法污水处理技术(A).给水与废水处理国际会议论文集[C].北京:中国建筑工业出版社,1994.364-370.
- [6] 汤纯鹏,蔡凌,等.中空柱状生物膜载体在处理工业废水工程中的应用[J].城市环境与城市生态,1999,(1):10-12.
- [7] 湖北省水生生物研究所第四研究室无脊椎动物区系组.废水生物处理微型动物图志[M].北京:中国建筑工业出版社,1996.
- [8] 上海市环保局.废水生化处理[M].上海:同济大学出版社,1999.
- [9] 余淦申.生物接触氧化处理废水技术[M].北京:中国环境科学出版社,1991.
- [10] 顾夏声.废水生物处理数学模式[M].北京:清华大学出版社,1982.

TREATMENT OF REFRACTORY ORGANIC WASTEWATER BY SUBMERGED BIO-MEMBRANE REACTOR

Ding Xiao-ling¹, Jia Chun-ning²

(1. Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Environmental Protection Scientific Technology Information Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: Aiming at the refractory organic wastewater from chemical reagent factory, the characteristics of the wastewater was analyzed and aerobic submerged bio-membrane reactor was adopted to treat the wastewater. A hollow column packing was chosen for bio-membrane media. The data indicated that, this kind of bio-membrane media had many advantages, such as high treatment efficiency and easy bio-membrane growth etc. Under the suitable condition, such as proper dissolved oxygen (4.5mg/L) and organic loading (1.2~1.3 kgCOD/m³·d), COD removal could reach to 85% or more, and the quality of effluent after treatment could reach the second level of "State Integrated Wastewater Discharge Standard" (GB8978-1996). On this basis, the dynamic mathematical model of wastewater treatment was established.

Key words: submerged bio-membrane reactor; chemical reagent factory; refractory; organic wastewater; bio-membrane packing; dissolved oxygen; organic loading; mathematical model

厉行节约用水, 建设节水型社会