

包埋菌膨胀床脱氮工艺处理煤气化废水

纪钦洪*, 于广欣, 于航, 熊亮, 孙玉平, 刘 强

(中海油研究总院有限责任公司新能源研究中心, 北京 100028)

摘要: 利用包埋菌膨胀床工艺对碎煤加压气化废水进行深度脱氮处理。实验结果表明, 包埋菌膨胀床反应器能耐受较高的总氮(TN)负荷变化, 并有效去除碎煤加压气化废水的 TN。缩短水力停留时间和降低包埋菌颗粒填充率都不利于反应器去除废水 TN。当包埋菌颗粒填充率为 20%、包埋菌膨胀床水力停留时间为 6 h、反应器进水 TN 质量浓度为 160 mg/L 左右时, 反应器出水 TN 质量浓度稳定小于 3 mg/L, TN 去除率达到 97% 以上。

关键词: 包埋菌; 厌氧膨胀床反应器; 煤气化废水; 脱氮

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0176-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.038

Nitrogen removal from coal gasification wastewater by EGSB with embedded bacteria process

Ji Qin-hong*, Yu Guang-xin, Yu Hang, Xiong Liang, Sun Yu-ping, Liu Qiang

(New Energy Research Center, China National Offshore Oil Corporation Research Institute Co., Ltd., Beijing 100028, China)

Abstract: The nitrogen removal treatment of coal gasification wastewater is performed by the expanded granular sludge bed (EGSB) combined with embedded bacteria process. Experimental results show that the EGSB with embedded bacteria reactor is able to withstand wider total nitrogen (TN) load change range and can effectively remove TN from coal gasification wastewater. Neither shortening the hydraulic retention time (HRT) of EGSB reactor nor reducing the filling rate of embedded bacteria granular are conducive to the TN removal from wastewater. TN concentration in effluent from EGSB with embedded bacteria reactor is less than $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and TN removal rate can exceed 97% when the filling rate of embedded bacteria granular is 20%, HRT in the reactor is 6 h and the influent TN concentration is around $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: embedded bacteria; expanded granular sludge bed; coal gasification wastewater; nitrogen removal

国家和地方环保标准中对废水总氮排放质量浓度的要求日趋严格。GB 31571—2015 石油化学工业污染物排放标准中要求总氮排放限值小于 40 mg/L , 特别排放限值小于 30 mg/L ^[1]。现阶段石化、炼油、煤化工行业废水生化处理脱氮仍主要采用 A/O 工艺或者 A²O 工艺^[2-8]。上述工艺存在脱氮菌容易流失、系统污泥浓度低、运行不稳定、脱氮效率低等问题。

包埋固定化通过包埋载体材料的聚合作用将游离细菌微生物包埋在聚合物的网络空间中, 包埋菌具有良好的生物活性, 可重复使用, 能有效防止菌体流失, 维持反应器内较高的生物量, 运行处理效率高, 稳定性好等优点^[9-11]。包埋菌技术去除化工、燃料乙醇、市政废水氨氮、总氮已有应用案例^[12-13], 但在煤化工废水反硝化脱氮方面鲜见报道。

笔者从增大反硝化系统生物量、强化反硝化工艺脱氮效率、稳定系统运行考虑, 探索性地将聚

氨酯包埋菌技术与厌氧膨胀床反应器进行组合, 用于碎煤加压气化废水的脱氮处理。考察了该组合工艺对硝态氮的去除效果, 优化了工艺条件参数, 为后续的技术研究与工程应用提供必要的基础性数据。

1 实验部分

1.1 实验水质

原水取自国内某碎煤加压气化厂酚氨回收处理车间, 经实验室厌氧膨胀床反应器—内循环好氧生物膜反应器处理后作为实验用水, 其主要水质指标如表 1 所示。

表 1 实验用水的主要水质指标

指标	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (总酚)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (氨氮)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (硝氮)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (总氮)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
参数值	156.7~ 323.8	19.3~ 35.5	0.6~ 2.1	141.2~ 159.7	147.9~ 167.1	7.2~ 8.2

收稿日期: 2018-01-08; 修回日期: 2018-06-07

作者简介: 纪钦洪(1982-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事环保与节能减排技术研究, 通讯联系人, jiqh@enooc.com.cn。

1.2 包埋菌颗粒

选用具有良好的微生物亲合性、孔隙结构、亲水性以及抗生物降解性的水性聚氨酯作为包埋固定化载体材料。包埋菌颗粒由水性聚氨酯高分子材料与反硝化菌充分混合凝固,实现对反硝化菌的包埋,并切割成 3 mm×3 mm×3 mm 的立方体颗粒。包埋菌颗粒外观呈褐黑色,表面光滑,柔软有弹性,机械强度高,化学稳定性好,无明显气味,密度略大于水,约为 1.02~1.03 g/cm³,如图 1 所示。



图 1 反硝化包埋菌颗粒

1.3 实验装置和方法

包埋菌颗粒反硝化实验装置如图 2 所示。

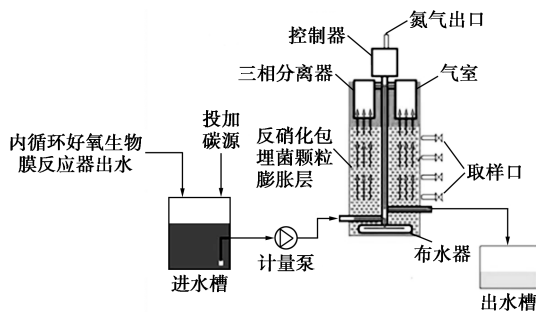


图 2 实验装置图

由图 2 可以看出,包埋菌颗粒反硝化采用厌氧膨胀床反应器,材质为有机玻璃,有效容积约 4.5 L。内循环好氧生物膜反应器出水进入进水槽,与补充碳源甲醇混合后从底部进入包埋菌颗粒膨胀床反应器,然后经包埋菌颗粒反硝化处理脱氮后从上端的三相分离器流出。整个反应器分为进水区、反应区和气液固三相分离区。进水区设有布水器,以均匀分配进水,最大程度地减少沟流等不利现象的发生。顶部三相分离区可使气、液、固在该区得到有效分离。反应器在连续流状态下运行,采取循环水保温措施将反应器的反硝化温度控制在 25℃,进水甲醇投加量为 400 mg(甲醇)/L(废水),水力停留时间为 6 h,溶解氧为 0~0.5 mg/L。包埋菌颗粒在厌氧膨胀床反应器中的体积填充率为 30%。实

验室包埋菌颗粒存放时间较长,投入反应器前在 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N}) = 60 \text{ mg/L}$ 的营养液中先进行活化,培养时间为 15~20 d,活化完成时包埋菌颗粒对营养液硝态氮的去除率稳定在 90% 以上。

1.4 分析方法

利用重铬酸钾法测定 COD^[14];利用溴化容量法测定 $\rho(\text{总酚})$ ^[14];利用水杨酸-次氯酸盐分光光度法测定 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ ^[14];利用麝香草酚分光光度法测定 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ ^[14];利用 *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法测定 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ ^[14];利用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定 $\rho(\text{TN})$ ^[14];利用 JPB-607A 型便携式溶解氧测定仪测定 DO;利用 PHB-4 便携式 pH 计测定 pH 和水温。

2 结果与讨论

2.1 水力停留时间的优化

水力停留时间是反应器设计的重要参数,也是影响反硝化效果的重要因素。在反应器包埋菌填充率为 30%,HRT 为 8 h,碳氮比(C/N)恒定,温度为 25℃ 条件下,驯化包埋菌颗粒并检测出水 TN,待出水 TN 质量浓度稳定后,逐步缩短反应器 HRT 为 7、6、5、4、3 h,每种工况运行 7 d,观察不同 HRT 对反应器反硝化效果的影响,如图 3 所示。

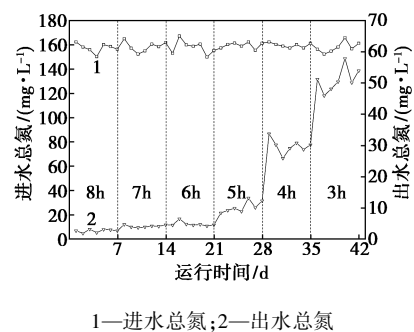


图 3 不同水力停留时间下出水 TN 质量浓度的变化情况

从图 3 可以看出,改变 HRT 对反硝化脱氮效果影响较大,总体上,延长 HRT 反应器出水 TN 质量浓度呈现逐渐下降趋势。HRT 大于 6 h(包含 6 h)时,出水 TN 质量浓度基本稳定在 5 mg/L 左右,TN 去除率稳定高于 95%;当 HRT 缩短为 5 h 时,出水 TN 质量浓度出现升高的趋势,达到 10 mg/L 左右;进一步缩短 HRT 至 4 h 和 3 h,出水 TN 质量浓度分别迅速升高至 30 mg/L 和 50 mg/L,TN 去除率也分别下降到 80% 和 65%。说明 HRT 缩短,TN 负荷提高对

包埋菌颗粒脱氮有影响,但从 TN 去除率下降趋势看,包埋菌颗粒可以承受较大的 TN 负荷增长。从保证出水水质和反应器设计考虑,确定厌氧膨胀床反应器的最佳 HRT 为 6 h。

2.2 包埋菌颗粒填充率的优化

包埋菌颗粒的填充率是影响反应器反硝化效果的重要因素。理论上,填充率高,反应器微生物浓度高,能更高效地净化废水;填充率低,影响反应器处理效果。因此优化包埋菌颗粒填充率对确保反应器出水水质以及节省成本具有重要意义。反应器进水控制恒定 C/N,水力停留时间为 6 h,在初始填充率为 30% 的条件下驯化,待出水稳定后,逐步降低填充率为 25%、20%、15%、10% 和 5%,每种工况运行 14 d,监测各工况下出水 TN 质量浓度的变化情况,结果如图 4 所示。

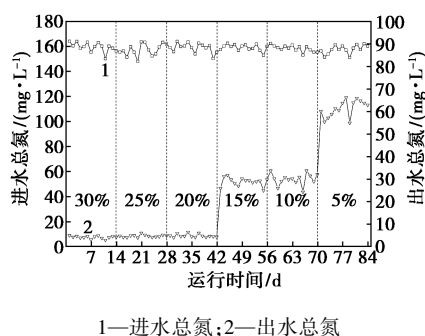


图 4 不同包埋菌颗粒填充率下出水 TN 质量浓度的变化情况

由图 4 可以看出,进水 TN 质量浓度稳定在 160 mg/L 左右,包埋菌颗粒填充率分别为 30%、25% 和 20% 时,出水 TN 质量浓度多数小于 5 mg/L,去除率高于 95%;降低填充率至 15%、10% 时,出水 TN 质量浓度迅速升高到 30 mg/L 左右,去除率降至约 80%;继续减小填充率至 5%,出水 TN 质量浓度明显增高,平均值为 61.4 mg/L,去除率大幅降低至 60% 左右。TN 去除率随包埋菌颗粒填充率的下降而下降。从保证出水水质和经济性考虑,确定厌氧膨胀床反应器的最佳包埋菌颗粒填充率为 20%。

2.3 稳态下包埋菌颗粒的脱氮效能

在 HRT 和包埋菌颗粒填充率优化的基础上,继续运行反应器 2 个月,反应器进水不调节 pH,控制恒定 C/N,水力停留时间为 6 h,包埋菌填充率为 20%,监测出水 TN 质量浓度和 pH 的变化情况,结果如图 5、图 6 所示。

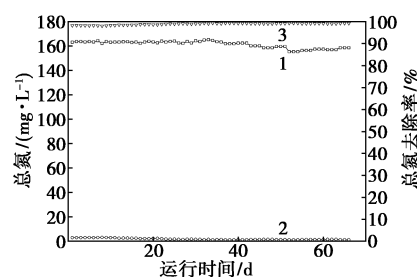


图 5 稳态下反应器总氮去除效果

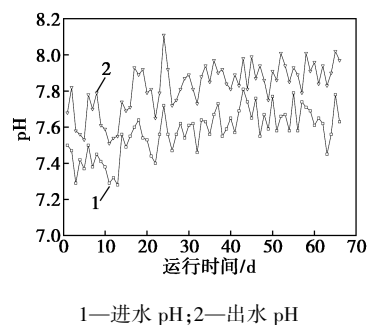


图 6 稳态下反应器出水 pH 变化

从图 5 可以看出,反应器进水 TN 质量浓度依旧维持在 160 mg/L 左右,出水 TN 质量浓度基本小于 3 mg/L,且波动非常小,TN 去除率达到 97% 以上。实验过程中监测反应器出水 pH 的变化,进一步判断包埋菌颗粒反硝化脱氮的运行情况。由图 6 可以看出,整个运行期内反应器出水 pH 始终高于进水 pH,两者的差值范围是 0.05~0.39,平均值是 0.25。这是由于包埋菌颗粒有效地将废水中的硝态氮反硝化还原成氮气,释放出碱度,造成出水 pH 升高。pH 监测结果与总氮去除效能相互佐证。实验结果表明,经过运行条件参数优化后投加了包埋菌颗粒的厌氧污泥床反应器能稳定、高效地去除碎煤加压气化废水的总氮。另外,在连续运行实验中,笔者发现反应器出水一直保持澄清,几乎检测不出 SS,也未见包埋菌颗粒破碎,由此判断水性聚氨酯包埋菌颗粒具有良好的污泥截留能力和机械稳定性。

长时间连续运行实验证明,集成包埋菌技术与厌氧膨胀床反应器技术的反硝化脱氮新工艺具有很好的处理效能,这不仅是对传统 A/O 和 A²O 脱氮工艺的改进和创新,同时也是对解决现有反硝化工艺存在的污泥流失、脱氮效率低等运行问题的有益探索。

3 结论

(1) 投加包埋菌颗粒的厌氧膨胀床反应器能耐受较大的 TN 负荷增长,并稳定、高效地去除碎煤加压气化废水的 TN。在水力停留时间为 6 h,包埋菌颗粒的填充率为 20% 的优化条件下,反应器进水 TN 质量浓度为 160 mg/L 左右,出水 TN 质量浓度稳定小于 3 mg/L, TN 去除率达到 97% 以上。

(2) 缩短水力停留时间和降低包埋菌颗粒的填充率都不利于去除废水 TN。包埋菌颗粒的填充率由 30% 逐步降低到 20% 时, TN 去除率基本维持在 95% 左右;填充率小于 20% 时, TN 去除率随填充率的减小而迅速下降。实验研究确定了厌氧膨胀床反应器的包埋菌颗粒最佳填充率为 20%,最佳水力停留时间为 6 h。

(3) 将包埋菌颗粒引入到厌氧膨胀床反应器用于去除碎煤加压气化废水的总氮是有效的。作为一种反硝化脱氮新工艺,不仅是对传统 A/O 和 A²O 脱氮工艺的改进和创新,同时也是对解决现有反硝化工艺存在的污泥流失、脱氮效率低等运行问题的有益探索。

参考文献

- [1] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 31571—2015 石油化学工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2015-07-01.
- [2] 张楠,初里冰,丁鹏元,等.A/O 生物膜法强化处理石化废水及生物膜种群结构研究[J].中国环境科学,2015,35(1):80-86.
- [3] 郑云,洪海云,张星星,等.A/O-MBR 在石化废水深度处理回用中的应用[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2015,45(8):76-82.
- [4] 张有贤,王金相,李圣峰,等.A/O+MBBR 组合工艺在炼油废水处理中的应用[J].水处理技术,2010,36(12):122-126.
- [5] 袁志宇,刘锋,陆大培.A/O²/移动床生物膜反应器组合工艺处理炼油废水的中试研究[J].现代化工,2009,29(4):79-81.
- [6] 来肖.A²O+BAF 集成技术处理煤化工污水研究与应用[J].煤化工,2014,42(5):53-56.
- [7] 王永华,赵科.A²O² 工艺处理煤化工高氨氮废水的工程设计[J].中国给水排水,2014,30(18):96-98.
- [8] 刘立国,王艳,朱保成,等.A/O+MBR 工艺处理高氨氮煤化工污水工程实例[J].工业水处理,2017,37(3):101-103.
- [9] Qiao Sen, Tian Tian, Duan Xiumei, et al. Novel single-stage autotrophic nitrogen removal via co-immobilizing partial nitrifying and anammox biomass[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 19-26.
- [10] 陈光辉,李摇军,邓海亮,等.厌氧氨氧化污泥包埋固定化及其脱氮效能[J].北京工业大学学报,2015,41(4):612-620.
- [11] 陈光辉,李军,邓海亮,等.包埋菌启动厌氧氨氧化反应器及其动力学性能[J].化工学报,2015,66(4):1459-1466.
- [12] 李尧,张振家,方海军.包埋固定化微生物工艺技术处理高氨氮化工废水[J].净水技术,2012,31(3):32-35.
- [13] Dong Yamei, Zhang Zhenjia, Jin Yongwei, et al. Nitrification characteristics of nitrobacteria immobilized in waterborne polyurethane in wastewater of corn-based ethanol fuel production[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(6): 999-1005.
- [14] 原国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.■

2018 巴斯夫小小化学家在中国科技馆推出全新实验

今年夏天,巴斯夫为北京的学龄儿童带来全新的实验项目“吹气球竞赛”。7月25日—8月5日期间,在中国科技馆举办的巴斯夫小小化学家活动还首次开辟了参观体验区,将化学的神奇带给家长和其他参与者。

巴斯夫全球副总裁、负责上海创新园的博睿明博士(Dr.Stefan Bruening)表示:“二十多年来,巴斯夫持续在全球各地开展小小化学家活动,鼓励学龄儿童探索科学的奥秘,并通过动手做实验发现化学的魅力。这样的体验能够让孩子们了解化学如何让日常生活更加美好。自从小小化学家 2002 年在北京首次推出,至今已经成为十分受欢迎的夏季活动。今年,我们很高兴中国科技馆的‘科学秀’与小小化学家相结合,共同推广科普教育。”

中国科技馆副馆长、展览教育中心主任廖红表示:“巴斯夫小小化学家在中国科技馆已举办了十余年,我们双方有着共同的愿景,‘科学秀’也是希望通过有趣的互动实验,培养学生们对于科学的热情。”

今年巴斯夫还开辟了互动体验区,家长可以与孩子们一同参与互动展览和动手实验。巴斯夫还开发了一系列网络学习资源,方便全国各地的学生随时随地自我探索与学习。

十几年来,巴斯夫和中国科技馆合作举办的小小化学家已经成为北京地区及全国广受欢迎的、面向 6~12 岁学生的暑期活动。

从今年七月初至 8 月底,巴斯夫小小化学家活动将先后在上海、北京和重庆 3 地的科技馆举办。(聂小静)