

AMBBR/SMBBR与A/O工艺 处理石油发酵工业废水的对比研究

于玲红¹, 隋秀斌¹, 杨文焕¹, 张敬朝², 朱浩君^{1,2*}, 李卫平¹, 张 瑞³

(1. 内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010; 2. 中丹康灵(北京) 生物技术有限公司, 北京 100085; 3. 山东凯赛生物科技材料有限公司, 山东 济宁 272000)

摘要:为提高对高含盐量石油发酵工业废水的处理效果, 中试试验采用了 AMBBR/SMBBR 工艺, 并与某石油发酵企业原厂的 A/O 工艺出水水质进行对比分析, 结果表明, 工厂现有的 A/O 工艺对污水中 COD、NH₃-N、TP 的平均去除率分别为 96.4%、78.79%、96.8%, 而 AMBBR/SMBBR 工艺对污水中 COD、NH₃-N、TP 的平均去除率可达到 98.1%、96.3%、95.9%, 其中 NH₃-N 的平均出水浓度为 1.44 mg/L, 达到国家的一级 A 标准, 脱氮效果明显优于 A/O 工艺。AMBBR/SMBBR 分别在进水流量增加 1.5~2.0 倍、NH₃-N 浓度增加 3~5 倍的条件下, 表现出较强的抗冲击负荷能力, 出水氨氮浓度依然能达到一级 A 标准。AMBBR/SMBBR 工艺可在原厂 A/O 工艺的基础上完成提标改造。

关键词: AMBBR/SMBBR; A/O; 石油发酵工业废水; 出水; 提标

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0179-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.043

A comparative study on treatment of petroleum fermentation industrial wastewater by AMBBR/SMBBR and A/O process

YU Ling-hong¹, SUI Xiu-bin¹, YANG Wen-huan¹, ZHANG Jing-zhao², ZHU Hao-jun^{1,2*},
LI Wei-ping¹, ZHANG Rui³

(1. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. Sino-Danske Cloning (Beijing) Biological Technology Co., Ltd., Beijing 100085, China;

3. The Cathay Industrial Biotech, Jining 272000, China)

Abstract: A combined pilot-scale AMBBR/SMBBR process is to improve the treatment effect of petroleum fermentation industrial wastewater with high salt content. The effluent quality is compared with that treated by the conventional A/O process. The results show that the average removal rate of COD, NH₃-N and TP in the effluent treated by A/O process is 96.4%, 78.79%, 96.8%, respectively. By contrast, the average removal rate of COD, NH₃-N and TP in the effluent treated by AMBBR/SMBBR process is 98.1%, 96.3% and 95.9%, respectively. In particular, the average concentration of NH₃-N in the effluent is 1.44 mg/L, meeting national discharge standard. AMBBR/SMBBR is superior to A/O process on the removal of NH₃-N. AMBBR/SMBBR also shows high resistance to impact loading capacity under the condition of increasing the inlet flow rate by 1.5~2.0 times and increasing the concentration of NH₃-N by 3~5 times. The ammonia concentration in the effluent could reach first grade national standard. The AMBBR/SMBBR process facilitates the upgrading and reconstruction on the basis of A/O process of the original factory.

Key words: AMBBR/SMBBR; A/O; petroleum fermentation industrial wastewater; effluent; upgrading

近年来,随着我国工业化的高速发展导致一些地区水环境质量差、水生态遭到破坏、浅层地下水污染严重等一系列亟待解决的问题。人们的饮水安全受到威胁,不利于社会经济的可持续发展。《水污染防治行动计划》要求加快城镇污水处理设施建设与改造,在现有的城镇污水处理设施的基础上,要因地制宜进行改造,重点湖泊城镇污水处理应于 2017 年年底全面达到一级 A 排放标准。而山东济宁市毗邻南四湖,南四湖是南水北调东线的水质保障,经武周虎等人的调查发现 TN 对南四湖的污染首当其

冲,其次是 COD、TP,因此南四湖流域工业污水厂脱氮除磷等点源控制措施尤为重要^[1-2]。山东济宁市某石油化工企业的原工艺为 A/O,出水水质仅满足《污水排入城镇下水道水质标准》(CJ 343—2010)要求,为了响应国家《水污染防治行动计划》的总体要求以及提高南四湖流域水质,该厂的污水处理设施升级改造迫在眉睫。

A/O 工艺是改进的活性污泥法,由于其具有一定的脱氮除磷功能且流程简单、投资省、运行费用较低等原因,符合我国现阶段国情,从而在我国污水处

收稿日期:2016-08-31

基金项目:2014 内蒙古科技大学产学研合作培育基金项目(PY-201401)

作者简介:于玲红(1967-),女,博士,教授,ylh0730@163.com;朱浩君(1970-),男,博士,教授,研究方向,环境微生物学,通讯联系人,8084644@qq.com。

理方面应用比较广泛,但此工艺相对于外国的污水处理工艺相对落后,存在有机物降解不稳定、硝化效果差、脱氮效率低等问题^[3-5]。为了应对出水水质日益严格的要求,MBBR(移动床生物反应器)工艺应运而生并发展起来,MBBR 是通过向活性污泥曝气池投加悬浮填料,微生物附着生长于悬浮填料表面,从而使生物膜法和活性污泥法处于同一个生物处理单元,兼具两者之优点,大大提高了处理水平,国内外许多研究表明,移动床生物膜在处理炼化废水、屠宰场废水等工业废水以及城市污水处理^[6-8]中脱氮除磷效果显著。

AMBBR/SMBBR 工艺是向传统的 A/O 工艺的厌氧池和好氧池分别投加中丹康灵(北京)生物技术有限公司发明的特异性填料 SDC-01^[9],为微生物提供一个栖息、生长、繁殖的载体,同时分别投加高效菌种,此菌种极易在 SDC-01 填料上生长,加快生物膜的成熟。通过本中试试验,研究 AMBBR/SMBBR 工艺能否实现在原工艺 A/O 构筑物的基础上进行提标改造。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置和运行参数

试验系统包括进水储罐、反应器、进水蠕动泵、空气压缩机、搅拌机设备及控制开关组成。反应器由矩形不锈钢板制成,内分为 4 格,分别是厌氧池 + 东流沉砂池(防止厌氧池的污泥流失)、好氧池(SMBBR)、二沉池组成,有效容积分别为 158、448、184 L,如图 1 所示。厌氧反应器(AMBBR)顶部配有带有 3 层桨叶的机械搅拌机,使反应器内的污水、活性污泥、填料均匀混合,并使填料处于流化状态;好氧反应器(SMBBR)底部为不锈钢管,采用穿孔曝气。试验填料为 SDC-01 填料,该填料呈六棱柱状、多孔,是用天然高分子材料(甘蔗渣)对不可降解的聚烯烃塑料进行改性制得的一种可降解塑料生物膜载体,具有高度亲水性、密度接近于水、比表面积大等特点。

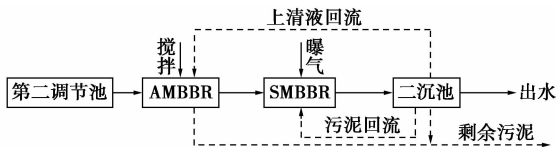


图 1 AMBBR/SMBBR 工艺流程图

本中试试验 AMBBR/SMBBR 的运行参数是依据赵维电等^[10]、胡友彪等^[11]关于 MBBR 运行参数

的研究以及本厂实际运行的 A/O 工艺运行参数综合确定的,具体参数如下。

厌氧池水力停留时间(AMBBR-HRT) = 1.0 d

好氧池水力停留时间(SMBBR-HRT) = 5.2 d

上清液回流比为 100% ~ 200%,由于工厂生产的废水带有一定温度,即使在冬季废水也能保持在 20 ~ 30℃,厌氧反应器(AMBBR)溶解氧(DO)0.4 ~ 0.6 mg/L,好氧反应器(SMBBR)溶解氧(DO)2 ~ 5 mg/L,为具有良好的沉降性能,间断性污泥回流保持好氧的污泥浓度在 3 000 ~ 3 500 mg/L。

A/O 工艺的工艺参数如下。

厌氧反应器(A)停留时间(A-HRT) = 1.0 d,

一级好氧池(O)水力停留时间(O-HRT) = 3.0 d,

二级好氧池(O)水力停留时间(O-HRT) = 2.4 d,

一级好氧池污泥浓度为(10 000 ~ 12 000 mg/L),

二级好氧池污泥浓度为(4 000 ~ 5 000 mg/L),

二沉池水力停留时间为 6.25 h。

AMBBR/SMBBR 处理工艺是实验室规模的中试流程,工艺处理单元较为简单。而 A/O 工艺是该污水厂的现有处理工艺,工艺处理单元较为齐全,如图 2 所示。

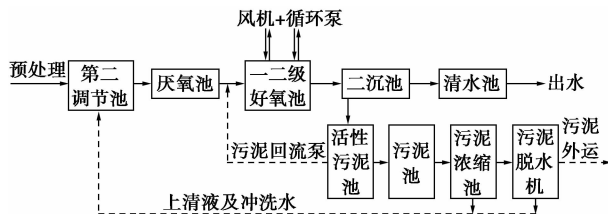


图 2 A/O 工艺流程图

1.2 进水水质和分析方法

本中试试验地点在山东省济宁市某大型石油发酵企业污水站,试验进水为石油发酵产生的提取废水、精制废水、厂区生活污水和雨水径流等经第一调节池、初沉池、中和池、第二调节池预处理的废水。

水质特点:水质成分较为复杂,有机物浓度高,含有酚类、氰化物、苯类等有毒物质且废水中的溶解性无机盐的浓度较高,对微生物的生长、驯化极为不利。

表 1 进水水质指标

指标	COD	NH ₃ -N	TP	总盐	pH
进水	4500 ~ 10000	15 ~ 80	45 ~ 300	4000 ~ 16000	4.5 ~ 6.1

实验过程中主要的化学指标检测方法(参考《水和废水监测分析方法》):COD,重铬酸钾法;NH₃-N,纳氏试剂分光光度法;TP,钼锑抗分光光

度法。

主要仪器:pH, PHS-3E 微机型酸度计; DO, AZ-8403; 显微镜, OLYMPUS CX21。

2 结果及讨论

试验开始按照以上设定的反应器主要的运行参数运行,在试验过程中根据出水的变化进一步优化运行参数。待 AMBBR/SMBBR 工艺稳定运行后开始每天测定进、出水水质。其中进水测定第二调节池的水质、S 出水 (AMBBR/SMBBR 工艺出水)、A 出水 (A/O 工艺出水)。两工艺进水水质相同,处理效果如表 2 所示。

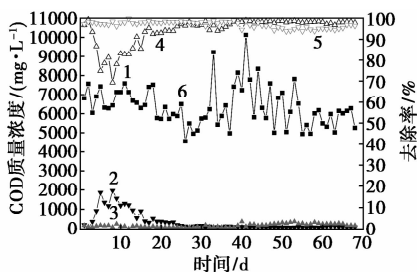
表 2 AMBBR/SMBBR 工艺和 A/O 工艺处理效果

指标	mg/L		
	COD	氨氮	TP
进水	6236.4	39.5	125.2
A/SMBBR 出水	121.3	1.4	5.7
A/O 出水	222.6	8.58	3.9

注:本数据为设备进入稳定运行阶段(第 25 天开始),连续 44 d 检测数据的平均值。

2.1 对 COD 的去除效果对比

由图 3 可以看出,进水的 COD 浓度维持在 5 000 ~ 8 000 mg/L 时,A/O 工艺出水 COD 浓度为 85 ~ 399 mg/L,平均浓度为 222.6 mg/L,去除率为 93.8% ~ 98.8%,平均去除率为 96.4%。AMBBR/SMBBR 工艺出水在挂膜启动阶段(0 ~ 24 d)出水波动较大,在稳定运行阶段,出水 COD 浓度为 86 ~ 187 mg/L,平均浓度为 121.30 mg/L,去除率为 96.5% ~ 98.9%,平均去除率为 98.1%,可见 AMBBR/SMBBR 工艺对 COD 的去除效果优于 A/O 工艺。A/O 工艺对 COD 的去除主要依靠好氧池活性污泥且需保持较高的污泥浓度,产泥量大,污泥的处理费用较大,而 AMBBR/SMBBR 工艺剩余污泥的



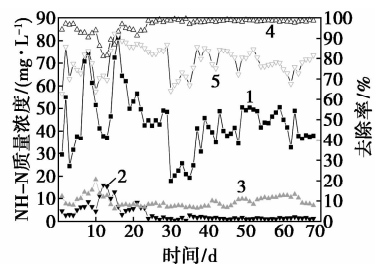
1—进水;2—S 出水;3—A 出水;4—S 去除率;5—N 去除率
S 出水为 AMBBR/SMBBR 出水;A 出水为 A/O 工艺出水

图 3 COD 的变化曲线

产量仅为 A/O 工艺的 1/4 左右,减少了污泥处理费用^[12-13]。二沉池上清液回流到 AMBBR,回流液中有 SMBBR 反应器中微生物氨化、硝化作用产生亚硝态氮、硝态氮,AMBBR 中的厌氧反硝化菌以亚硝态氮、硝态氮为电子受体,有机物直接作为有机碳源进行生命活动,减少了出水中的总氮含量同时消耗一部分有机物。

2.2 对氨氮的去除效果对比

由图 4 可以看出,进水氨氮浓度变动大,平均浓度为 39.34 mg/L。A/O 工艺出水受进水氨氮浓度影响较大,出水水质不稳定,平均去除率仅为 78.79%,表明 A/O 工艺抗氨氮冲击能力较差。AMBBR/SMBBR 工艺在挂膜启动阶段(0 ~ 24 d)出水氨氮浓度随进水水质上下波动,分析原因为 AMBBR/SMBBR 在挂膜启动阶段,生物膜尚未成熟,氨氮的去除主要依靠 SMBBR 中的活性污泥,但为了挂膜启动阶段的快速完成,减小活性污泥中的微生物与填料上生物膜的竞争关系,需保持较低的污泥浓度,单位容积内生物量少,出水水质差。第 25 天,出水氨氮的浓度为 2.42 mg/L,去除率为 97.4%,同时填料上可见一层黄褐色的生物膜,厚度可达 0.5 ~ 2.0 mm,镜检可发现纤毛虫和线虫等原生动植物,生物膜较为成熟。开始定期地进行污泥回流,经实验得出需保持 SMBBR 反应器内活性污泥的浓度在 3 000 ~ 3 500 mg/L,此浓度下污泥沉降性能最好,出水澄澈。稳定运行阶段,AMBBR/SMBBR 工艺氨氮平均出水浓度为 1.44 mg/L,平均去除率为 95.5%。可见 AMBBR/SMBBR 反应器的除氨氮效果优于 A/O 反应器,出水效果可达到国家一级 A 标准。



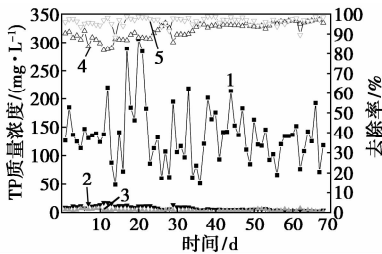
1—进水;2—S 出水;3—A 出水;4—S 去除率;5—N 去除率

图 4 NH₃-N 的变化曲线

2.3 对总磷的去除效果对比

进水总磷浓度在 50 ~ 200 mg/L 波动时,主要是因为进水中夹杂污泥,在取水化验的同时也夹杂了污泥。A/O 工艺对 TP 平均去除率为 96.8%,如图 5 所示,可见 A/O 工艺对总磷的去除效果较为理想,

分析原因为 A/O 工艺活性污泥浓度高,沉降性能好,总磷随剩余污泥悉数排出。AMBBR/SMBBR 工艺在挂膜启动阶段对 TP 的去除率为 87.5%,此时 A/MBBR 对总磷的去除也有一定效果,这是由于挂膜初期阶段,填料上亲水性不断增强,微生物进入迅速繁殖阶段,磷元素是微生物生长繁殖必须的营养物质,所以出水总磷含量较低。进入稳定运行阶段,总磷的平均去除率为 95.9%,出水水质较挂膜启动阶段更优,分析原因为:第一,悬浮填料不断摩擦、碰撞,生物膜不断地脱落、更新,使生物膜内部缺氧区、厌氧区成为表层的好氧区,满足了聚磷菌厌氧释磷到好氧释磷的条件,磷会跟随活性污泥以及脱落的生物膜在排泥的时候排出系统^[14];第二,大胆推断因为进行了上清液回流,使得出水可溶性磷酸根被还原,形成气态的 PH₃ 移除水体^[15]。但如果可能是填料吸附磷酸盐,会形成吸附曲线,结果是恒定浓度出水,与吸附原理不符。稳定运行阶段的 A/MBBR 工艺与 A/O 工艺对总磷的去除效果都较为理想。



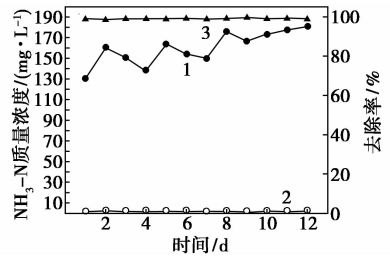
1—进水;2—S 出水;3—A 出水;4—S 去除率;5—N 去除率

图 5 总磷的变化曲线

2.4 AMBBR/SMBBR 工艺的抗冲击试验

2.4.1 氨氮冲击试验

图 6 所示,向进水中加入一定比例的高氨氮 DN5 废水,进水氨氮浓度变为原来的 3~5 倍,进水氨氮平均浓度为 160.0 mg/L,由于实验是 2 个阶段连续进行的,进水水质突然变化,特别是进水氨氮浓度突然由 45 mg/L 左右升高到 150 mg/L,在高浓度氨氮的冲击下系统出水仍能保持较为稳定的出水,出水氨氮最高值为 2.25 mg/L,出水氨氮的平均浓度为 1.45 mg/L,平均去除率高达 99.08%。由此可以得出该工艺耐高浓度氨氮的冲击能力较强。这是由于 SMBBR 池中填料上生物量大,悬浮填料为生长世代长、生长缓慢的硝化菌、亚硝化菌等获得较长的污泥龄和悬浮固体浓度,且硝化菌和反硝化菌在空间上也有相对独立的生长环境,2 种群的生长条件得到优化,从而脱氮能力强大。



1—S 进水;2—S 出水;3—S 去除率

图 6 氨氮的变化曲线

2.4.2 流量冲击试验

当流量增大为 1.5~2.0 倍时,其他参数不变,连续进水 15 d 的进出水数据平均值如表 3,可见 AMBBR/SMBBR 抗冲击负荷能力较强,在流量增大的情况下,仍能保持稳定的出水。

表 3 进出水水质指标

名称	COD	氨氮	总磷
进水/(mg·L ⁻¹)	5738.40	39.56	115.80
出水/(mg·L ⁻¹)	125.80	1.59	3.46
去除率/%	97.80	96.00	97.00

3 结论

(1) 稳定运行后经特异性移动床生物膜反应器 (AMBBR/SMBBR) 处理后出水水质 COD 的平均浓度为 121.30 mg/L,氨氮平均浓度为 1.44 mg/L,总磷出水浓度为 5.7 mg/L,综合考虑相对传统的 A/O 处理工艺具有停留时间短、抗冲击负荷能力强等优势。通过流量冲击试验表明了在生产部污水产量增大 1 倍时也能保障出水水质的稳定。

(2) AMBBR/SMBBR 工艺通过高氨氮冲击试验可以看出,AMBBR/SMBBR 工艺具有较强的抗氨氮冲击能力,处理高含盐的石油发酵废水时具有稳定性高、处理效率高等特点,为解决我国工业污水处理脱氮问题提供了一个新的思路。而传统 A/O 工艺处理氨氮废水时,抗氨氮冲击负荷能力较差^[16]。

(3) 该中试试验证明了 AMBBR/SMBBR 工艺可以在原厂 A/O 工艺的构筑物的基础上实现提标改造,在节省了土地资源的同时也减少了土建费用。

参考文献

[1] 武周虎,张晓波,张芳园.南四湖入湖重点污染河流筛选与水环境问题分析[J].长江流域资源与环境,2011,20(4):475-481.

酵制氢具有产氢能力高、产氢细菌生长速率快、无需光源、工艺简单等优势,是较为理想的制氢方法之一。为进一步研究具有实际应用的厌氧发酵产氢技术,国内外专家和学者对高效产氢微生物的选育种和厌氧发酵产氢生态因子调控进行了大量的基础性研究工作。

在常温常压下,氢气是无色无味的气体,难溶于水。它的密度只有空气的 1/14,即在标准大气压 0℃下,密度为 0.089 g/L。在 -252.77℃时, H₂ 变成无色液体,在 -259.2℃时氢气变为雪花状固体。氢气是一种极易燃烧,容易发生泄漏爆炸的气体。由于纯氢的储存有一定危险性,因此在餐厨垃圾发酵产氢的过程中,对于研究提高氢气净化分离和安全储存的技术,以满足规模化生产的要求,就显得具有重要的现实意义。

实际上,餐厨垃圾厌氧发酵氢气过程中,除了获取的 H₂ 外,还伴随少量的 CH₄、CO₂、N₂ 和 H₂S 等气体产生。通常,氢气分离和净化的方法主要有深冷分离、膜分离以及变压吸附法(PSA),这 3 种工艺技术的分离原理不同,工艺技术特性也各具特点。

1.1 深冷分离法

深冷分离即低温分离,其原理是:利用不同物质的沸点差,把氢气中含有的其他组分气体,通过低温液化分离出去。深冷分离法是在早期的氢气分离和净化的工艺中主要使用的技术。氢气的标准沸点为 -252.75℃,甲烷、硫化氢、氮气和二氧化碳的沸点分别为 -161.5、-60.4、-195.8、-78.5℃,它们与氢气的沸点相差较大,容易从氢气中分离出来。该

技术适用于对氢气净化度要求不高的场合。

1.2 膜分离法

其原理是:选择只对氢气具有选择渗透性的膜材料来净化氢气。在一定温度下,通过膜两侧的压力差,使原料气体进行渗透分离。在利用可渗透性薄膜技术净化氢气的过程中,氢气富集在膜的渗透侧,而其他气体被挡在未渗透侧,从而达到分离的效果。该过程具有简单、高效、节能、分离效率高等特点。膜分离技术是现今本领域研究的重点之一。这项技术关键是膜材料的选择与制造。

1.3 变压吸附法

变压吸附法(pressing swing adsorption, PSA)原理是:利用原料气体相关组分在固体材料上被吸附特性的差异,以及吸附量随压力的变化而变化的特性,在加压条件下,吸附相应的气体。然后减压将被吸附的气体释放出来。如此周期循环,实现气体的分离和净化。这项技术的关键在于吸附材料的选择与工艺操作参数的控制。

综合考虑,在餐厨垃圾发酵产氢工艺中,采用变压吸附(PSA)工艺技术具有较明显的特性综合优势。

2 PSA 在餐厨垃圾发酵产氢工业化的工艺研究

变压吸附技术被广泛应用于多种气体的分离和净化,如氢气、一氧化碳、二氧化硫、甲烷等气体的分离与净化,空气分离制氧气和制氮气,废气的综合利用等^[6]。变压吸附与其他分离技术相比较具有以下

(上接第 182 页)

- [2] 谢新各,程丽华,王存峰. 济宁污水处理厂升级改造中试研究[J]. 青岛理工大学学报,2012,33(1):80-84.
- [3] Diya'uddeen B H, Daud W M A W, Aziz A R A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review[J]. Process Safety and Environmental Protection,2011,89(2):95-105.
- [4] 李捷,张杰. 温度对 A/O 工艺反硝化除磷效率的影响[J]. 中国给排水,2008,24(19):99-101.
- [5] 曹晓艳,龙腾锐,黄祥荣,等. 水解/AMBBR/好氧工艺和传统 A/O 工处理低碳源污水的对比研究[J]. 环境工程学报,2010,4(12):2776-2780.
- [6] 孙逊,谢新各,焦文海,等. MBBR 工艺强化污水脱氮除磷中试[J]. 中国给排水,2010,26(21):152-156.
- [7] 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.
- [8] 许劲,洪国强,赵绪光,等. 水解酸化/MBBR 工艺处理中药废水的中试研究[J]. 中国给排水,2011,27(3):1-4.

- [9] 中丹康灵(北京)生物技术有限公司. 生物膜填料: CN, 201330132291. 6[P]. 2013-12-04.
- [10] 赵维电,王新华,高宝玉. A/O-生物膜系统处理煤化工工业废水[J]. 环境工程学报,2012,6(10):3481-3484.
- [11] 胡友彪,张文涛,黄周满. 温度对 MBBR 和 A/O 工艺中污染物去除效果比较[J]. 环境科学与技术,2012,35(2):178-181.
- [12] Mc Quarrie James P, Boltz Joshua P. Moving bed biofilm reactor technology process applications design and performance[J]. Water Environment Research,2011,83(6):560-575.
- [13] 刘建广,黄传伟,谢勇军,等. 两级 MBBR 深度处理高氨氮生活污水的研究[J]. 中国给排水,2011,27(3):90-93.
- [14] 赵一宁,汤兵,张忠华,等. 利用悬浮填料附着生物膜同步去除碳氮磷[J]. 环境工程学报,2012,6(12):4553-4558.
- [15] 周康群,刘晖,孙彦富,等. 一株源于污泥浓缩池厌氧除磷菌的分离、鉴定及特性研究[J]. 环境科学研究,2008,(4):38-42.
- [16] 彭赵旭,彭永臻,桂丽娟,等. 氨氮冲击负荷对硝化过程的短期影响[J]. 中国给排水,2010,26(11):9-12. ■