

臭氧-生物活性炭工艺处理化工污水中试研究

王祖佑¹ 陈 怡¹ 赵宝全¹ 李红丽¹ 马文臣² 杜秋平² 王之峰² 杨 健²

(1. 中国石油兰州石化公司; 2. 北京世纪华扬能源科技有限公司)

摘 要 针对兰州石化公司污水处理厂二级生化处理出水可生化性较低,色度比较高的问题,通过采用臭氧-生物活性炭工艺(O_3 -BAC)对污水处理厂二沉池出水进行深度处理,分析了该工艺对 COD_{Cr} 、氨氮、色度的处理效果。结果表明:处理后出水 COD_{Cr} 为 26.7 mg/L,氨氮为 0.18 mg/L,色度约 5 倍,效果良好。

关键词 臭氧-生物活性炭工艺 化工废水 COD_{Cr} 氨氮 色度

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2011)06-0008-03

0 引 言

兰州石化公司污水处理厂设计规模为 5.5×10^4 m^3/d ,目前运行负荷 $2.40 \times 10^4 \sim 3.36 \times 10^4$ m^3/d 。工艺流程为:隔油、均值调节、水解、A/O、曝气池和二沉池处理。其污水来源除了炼油厂的预处理水外,还有部分生活污水和添加剂厂、助剂厂以及精细化工厂的污水,其水质成分复杂,萘、喹啉、吡啶、聚乙烯醇、苯乙烯、丙烯腈、硝基苯、二氯乙烯等难降解成分的存在使 COD_{Cr} 去除到一定程度后就难以继续进行,二级生化处理出水可生化性较低,色度较高,单纯采用物化法或生物法,水质不能达到废水回用预处理的要求。因此,选用化学氧化法与生化法相结合的臭氧-生物活性炭工艺对兰州石化公司污水处理厂二级生化出水进行深度处理。

臭氧-生物活性炭(O_3 -BAC, ozone-biological activated carbon)技术是基于臭氧氧化水中有机物,并提高污水生化性的一种深度处理工艺。该工艺是将臭氧预氧化、活性炭吸附、生物氧化、活性炭生物再生四种技术合为一体的工艺。臭氧预氧化作用是将大部分 $0.002 \sim 0.08 \mu m$ 粒径的大分子氧化分解为粒径小于 $0.002 \mu m$ 的小分子,提高活性炭的吸附效率;也提高了活性炭上生长的微生物的降解效率。活性炭的吸附作用可比较容易地在局部区域形成较高浓度污染物的富集,有利于污染物向细胞膜内部的扩散,提高了生物作用对低浓度污水的处理效率。活性炭内部有发达的孔道使微生物容易生长繁殖;活性炭单位质量表面积很大,容易富集大量微生物,有利于提高有机物的去除效率。活性炭上微生物的降解作

用,使吸附的有机污染物分解成 CO_2 和 H_2O ,污染物被彻底去除,活性炭得到再生,具备重新吸附有机物的能力,延长了活性炭的再生周期。设置前混凝气浮处理是将粒径大于 $0.08 \mu m$ 的污染物预先去除,提高臭氧氧化的效率。该工艺可较好地解决臭氧单纯氧化的高成本问题和活性炭吸附易饱和的技术难题。

1 试 验

1.1 臭氧-生物活性炭深度处理工艺装置

中试试验装置包含气浮池、臭氧接触氧化塔、中间调节水箱和 BAC(biological activated carbon)反应塔四部分及其附属设备,工艺流程如图 1 所示。

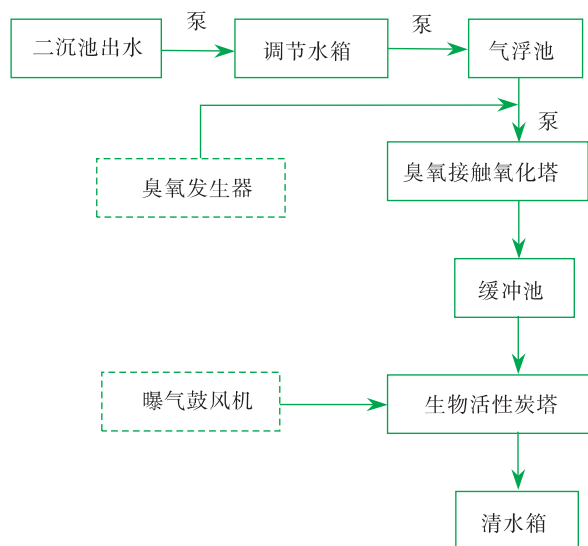


图 1 臭氧-生物活性炭深度处理工艺流程

1.2 废水水质

进水取自兰州石化公司污水处理厂二沉池出水, 废水水质指标及出水设计指标如表 1 所示。

表 1 废水水质及设计出水水质指标

项目	进水水质	设计出水水质
COD _{Cr} /(mg/L)	60~70	≤30
氨氮/(mg/L)	≤10	≤3
石油类/(mg/L)	≤5	≤1
SS/(mg/L)	≤20	≤5
pH	6~9	6~9
BOD ₅ /(mg/L)	≤10	≤3

1.3 分析方法

COD_{Cr}采用重铬酸钾滴定法测定,BOD₅采用速测仪测定,色度采用稀释倍数法,氨氮选用纳氏试剂分光光度法^[1],生物相采用显微镜拍照。

1.4 工艺参数

中试采用的工艺条件及参数如表 2 所示。

表 2 O₃-BAC 工艺条件

项目	参数
进水负荷/(kgCOD/(m ³ ·d))	1.3~1.5
曝气量	气水比为(2~3):1
药剂添加量(PAC)/(mg/L)	10~15
臭氧浓度/(mg/L)	4.2~4.5
温度/℃	18~25
pH	7~9

2 生物活性炭挂膜与驯化

生物膜的培养:该污水水温较高,平均进水温度约 30℃,对微生物的培养有利。生物活性炭塔运行前需进行微生物接种,接种微生物为筛选的高效菌种,培养和驯化一周后,将生物活性炭塔注满气浮出水,进行闷曝 72 h;将塔内 1/3 的水排出,重新加入气浮出水进行曝气。开始时出水较浑浊,三周后出水清澈透明且出水 COD_{Cr}去除率达到 30%以上,氨氮去除率稳定在 60%以上,表明生物膜培养成熟^[2-4]。

3 结果与讨论

3.1 COD_{Cr} 处理效率分析

进水 COD_{Cr}不稳定,在 50~80 mg/L 之间波动,“臭氧-生物活性炭”装置对 COD_{Cr}的处理效果如图 2

所示。

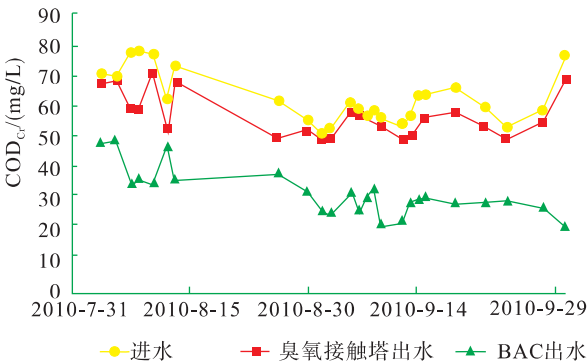


图 2 臭氧-生物活性炭工艺对 COD_{Cr} 的去除效果

由图 2 可以看出,当系统连续运行稳定后,对 COD_{Cr}平均去除率在 50%以上。在进水污染物浓度发生变化时,系统出水中污染物的浓度虽略有升高,但出水 COD_{Cr}浓度均在 30 mg/L 以下,说明“臭氧-生物活性炭”工艺抗冲击负荷能力较强。比较各个单元对 COD_{Cr}去除的贡献可以看出,臭氧接触塔对 COD_{Cr}去除的贡献平均在 10%左右,平均出水 COD_{Cr}浓度为 56 mg/L。说明臭氧氧化为不完全氧化,降低了臭氧氧化的废水处理成本。BAC 是系统降解 COD_{Cr}含量的主要单元,出水 COD_{Cr}平均浓度为 26.7 mg/L,平均去除率在 57%以上,而且能够连续运行 3~4 月以上不需要反洗,每个反洗周期去除的 COD_{Cr}总量约是理论上活性炭吸附量的 60 倍以上,说明微生物的生物降解作用对 COD_{Cr}的去除贡献很大,活性炭在整个过程中主要是起到生物载体的作用。从图 2 还可以看出,从开始挂膜到系统稳定运行大约需 3~4 周的时间。

3.2 氨氮处理效果分析

装置进水氨氮浓度波动很大,约在 0.2~1.0 mg/L 之间变化,但总体含量较低,经系统处理后出水氨氮浓度为 0.18 mg/L,去除率为 75%。臭氧-生物活性炭工艺各单元对氨氮的去除效果见图 3。

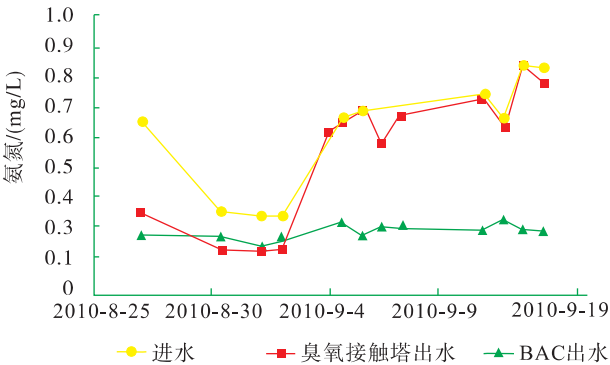


图 3 臭氧-生物活性炭工艺对氨氮的去除效果

从图3可以看出,臭氧接触氧化塔对氨氮的去除可以分为两个阶段,前一阶段去除效果明显,而后一阶段氨氮浓度几乎没有降低,甚至高出进水氨氮浓度。这可能是由于水中有机氮被臭氧氧化后,释放出氨氮从而导致氨氮含量上升^[2,5-6]。

生物活性炭单元是去除氨氮的主要场所。在炭床内,微生物生长在炭粒表面的大孔中,通过细胞中酶^[4-5]的硝化与反硝化作用将氨氮降解,氨氮被最终去除,微生物的代谢使活性炭得到活化再生。从图3可以看出,尽管进水氨氮含量波动大,但BAC出水相对很稳定,出水氨氮在0.2 mg/L左右,平均去除率在75%以上。

3.3 色度处理效果分析

进水色度约在12~16倍之间变化。系统出水色度较稳定,在5倍左右,出水色度较低,臭氧-生物活性炭工艺各单元对色度的去除效果见图4。

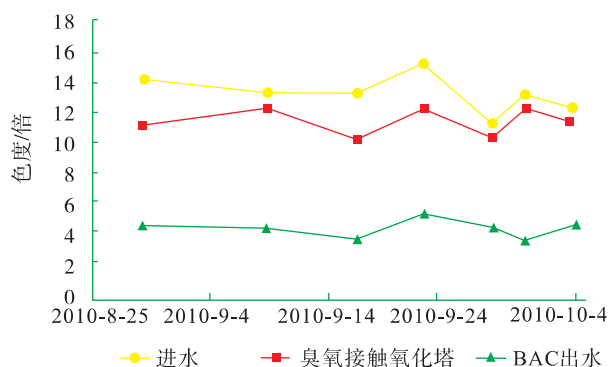


图4 臭氧-生物活性炭工艺对色度的去除效果

从图4可以看出,BAC是色度去除的主要单元,去除率占总去除率的90%以上。而臭氧对色度的去除率相对较低,只能去除5%~10%的色度,可能因为污水中的发色基团较难被臭氧氧化的缘故。

3.4 污水可生化性分析

兰州石化公司污水处理厂出水可生化性较低,污水进入臭氧接触氧化塔之前, BOD_5/COD_{Cr} 比值为0.08左右,属于难生化降解的化工废水。中试试验中臭氧投加量为4.0~4.5 mg/L,臭氧与水中的有机污染物发生不完全氧化,出水 BOD_5/COD_{Cr} 比值约为0.21左右。污水的可生化性明显提高。

3.5 生物活性炭塔中微生物相分析

BAC降解机理主要为活性炭的吸附作用和生物膜的生物降解作用,微生物对污染物的降解在中试试验过程中起着很重要的指示作用,通过镜检,根据微生物种类和活性可以标示系统运行的状态。中试试

验期间,不定期对BAC进行生物相观察,以更好了解系统运行情况,并作出相应调整。

生物相的观察采用100倍光学显微镜。观察前,取BAC反应塔内炭样置于烧杯中,用镊子对炭粒进行破碎,并用少量无菌水进行冲洗,然后取水样进行观测。镜检中观测到轮虫、栉毛虫、线虫、漫游虫、楯纤虫、寡毛虫和水蚤等原生和后生动物,说明BAC塔内微生物膜上生物种类较多,同时原生动物和后生动物的出现表明出水水质良好,系统运行稳定。

4 结 论

◆ 利用 O_3 -BAC工艺可以实现对兰州石化公司污水处理厂二级生化出水的高效稳定处理。进水 COD_{Cr} 浓度在50~80 mg/L之间波动时,系统出水 COD_{Cr} 平均浓度为26.7 mg/L(且稳定在30 mg/L以下);进水氨氮浓度在0.2~1.0 mg/L之间变化时,系统出水氨氮平均浓度为0.18 mg/L;装置进水色度约在12~26倍之间变化,出水色度5倍左右。也说明工艺具有较强的抗冲击负荷能力。

◆ 臭氧接触氧化塔在降解部分污染物的同时提高了污水的可生化性。污水进入臭氧接触氧化塔之前的 BOD_5/COD_{Cr} 比值为0.08左右,出水 BOD_5/COD_{Cr} 比值约为0.21左右。污水的可生化性明显提高。

◆ 镜检发现,活性炭填料上的生物相完整,微生物种群丰富,说明系统运行稳定。

参 考 文 献

- [1] 国家环境保护总局. 水与废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [2] 姚宏, 马放, 李圭白, 等. 臭氧-生物活性炭工艺深度处理石化废水[J]. 中国给水排水, 2003, 19(6): 39-41.
- [3] 张文启, 奚旦立. 臭氧生物活性炭工艺深度处理煤气废水实验研究[J]. 现代化工, 2007, 27(S2): 148-150.
- [4] 贺道红, 高乃云, 曾文慧, 等. 生物活性炭深度处理工艺挂膜研究[J]. 工业用水与废水, 2006, 37(2): 16-19.
- [5] 张金松. 臭氧化-生物活性炭除微污染工艺过程研究[J]. 给水排水, 1996, 22(4): 55-56.
- [6] Robson C M. History and current status of USA application of ozonation for drinking water treatment [C]. Proc Conf: Ozonation Systems and Drinking Water Treatment, IOA, Myrtle Beach, South Carolina, 1998: 28-32.

(收稿日期 2011-02-12)

(编辑 王 薇)