

A/O 和 A^2/O 工艺对膜生物反应器处理焦化废水影响的研究

宋志伟 张芙蓉 曲直

(黑龙江科技学院资源与环境工程学院, 哈尔滨 150027)

摘要 为提高膜生物反应器对焦化废水的处理效果,采用 A/O 和 A^2/O 两种工艺的膜生物反应器处理焦化废水,通过对比处理效果、分析膜污染情况,寻求膜生物反应处理焦化废水的最优工艺。实验结果表明: A^2/O 工艺系统对酚、 NH_3-N 、COD 的去除率分别为 99%、90% 和 95%;A/O 工艺系统对酚、 NH_3-N 和 COD 的去除率分别为 97%、75% 和 93%。 A^2/O 膜生物反应器系统对焦化废水中 NH_3-N 的去除效果明显优于 A/O 膜生物反应器系统,其反硝化率为 50%~70%。对膜污染分析表明不同工艺对膜污染的影响不显著, A^2/O 工艺膜通量衰减 59%,A/O 工艺膜通量衰减 56%。研究表明在膜生物反应器中, A^2/O 工艺对焦化废水的去除效果要优于 A/O 工艺。

关键词 膜生物反应器 焦化废水 A^2/O A/O

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)12-2198-05

Influence of A/O and A^2/O process on coking wastewater treatment in membrane bioreactor

Song Zhiwei Zhang Furong Qu Zhi

(College of Resource and Environmental Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China)

Abstract In order to investigate optimum process, anoxic-anaerobic-oxic (A^2/O) and anoxic-oxic (A/O) process were applied to treat coking wastewater in membrane bioreactor (MBR), pollutant removal rate was analyzed, and membrane fouling was studied. The results showed that the removal rate of phenol, NH_3-N , COD was 99%, 90% and 95% respectively using A^2/O process. By contrast, it was 97%, 75%, 93% respectively with A/O process. The NH_3-N removal rate of former was obviously superior to that of later, the denitrification rate of A^2/O was maintained in the range of 50%~70%, which was better than that of A/O. Analysis of membrane fouling indicates that influence of operating mode on the membrane fouling was not obvious, the permeate flux decline with A^2/O reached 59%, while it was 56% under A/O. It could be seen that A^2/O process had an advantage over A/O process.

Key words membrane bioreactor; coking wastewater; anoxic-anaerobic-oxic; anoxic-oxic

焦化废水是指在煤的高温干流、煤气净化及化工产品精制过程中所产生的污水,含有酚类、多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环化合物等多种污染物质,是一种典型的含难降解有机物的工业废水^[1],其中酚、氰等物质对人体具有毒害作用,氨氮可使水体富营养化,而且可能对水中鱼类产生毒害作用。此外,具有潜在危害的是焦化废水中的致癌性稠环芳烃,美国环保局所列的饮用水中 16 种有害有机物大多能从焦化废水中找到。因此,焦化废水处理技术的研究已成为国内外很多学者关注的焦点。

效的膜分离技术和传统活性污泥法的结合,膜能将活性污泥完全截留在反应器内,使反应器内维持较高的污泥浓度,提高系统的反应速率和耐冲击负荷的能力。通过膜的截留作用使世代周期长的硝化菌被截留在反应器内并富集成为优势菌种,这将有利于硝化反应的进行,从而保证对 NH_3-N 良好的去除

基金项目:黑龙江科技学院研究生创新科研项目(YJSCX2009-015HKJ)

收稿日期:2009-07-29;修订日期:2009-08-21

作者简介:宋志伟(1968~),女,博士,教授,主要从事污水处理技术及工艺方面的研究。E-mail:szwcyp@tom.com

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)是高

效果^[2,3],反应器内同时存在硝化反硝化现象^[4-6],绝大多数膜生物反应器系统都可以实现几乎完全的硝化反应。膜生物反应器与传统生物处理工艺相比具有出水水质好,占地面积少,设备集中,模块化,并具有升级改造潜力等优点,是一项很有发展前景的工艺^[7]。

目前,焦化废水的处理工艺主要是传统活性污泥法,但传统活性污泥法处理焦化废水已经不能满足排放要求,其中 COD 和 NH₃-N 2 项指标很难达到排放标准要求^[8]。为了克服传统活性污泥法的缺点人们在普通活性污泥法基础上进行改进,出现了 A/O(缺氧-好氧)工艺,然而因焦化废水中难于生物降解的物质多,可生化性差,A/O 工艺对氨氮的去除效果仍不十分理想。A²/O(缺氧-厌氧-好氧)工艺是在 A/O 活性污泥法的基础上添加了厌氧水解段,水解酸化作用可以提高焦化废水的可生化性,并且对有毒物质也有明显的转化与降解,以增强处理系统的处理效率^[9-11]。目前,国内不少学者采用 A/O 膜生物反应器工艺进行焦化废水处理的研究^[12-16],取得了一些研究成果。而采用 A²/O 膜生物反应器工艺处理焦化废水的却鲜见报道。本研究主要探讨在膜生物反应器中分别采用 A/O 和 A²/O 两种工艺处理焦化废水,通过对处理效果的对比、膜污染情况的分析,寻求膜生物反应处理焦化废水的最优工艺。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置采用一体式膜生物反应器(图 1),反应器为 2 个圆柱形有机玻璃柱,每个有效容积为 25 L,原水由进水箱经进水泵从底部进入膜生物反应器内,膜组件的过滤出水由出水口排出。中空纤维膜组件选用的是聚丙烯微滤膜(孔径为 0.1~0.2 μm,膜过滤面积为 0.2 m²),放置在反应器中部。反应器下方设有穿孔曝气管,采用底部曝气一方面供氧,另一方面可在膜面形成一定的紊流,减缓膜污染,曝气量采用转子流量计调节,产生的污泥由排泥口定期排出。

1.2 实验材料

实验用水:试验采用人工配水,所用药品及用量分别为葡萄糖 1 000 mg/L,牛肉膏 100 mg/L,蛋白胨 150 mg/L, MgSO₄ · 7H₂O 为 15 mg/L,酚类 375 mg/L, KH₂PO₄ 15 mg/L, K₂HPO₄ 35 mg/L, Fe-

图 1 膜生物反应器实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of membrane bioreactor

SO₄ · 7H₂O 20 mg/L, CaCl₂ 100 mg/L, NH₄Cl 100 mg/L,微量元素 100 mg/L。

接种污泥:取自哈尔滨市文昌污水处理厂二沉池,污泥浓度为 6 100 mg/L,SV 值为 25%。

1.3 分析方法

实验中所用分析项目及监测方法^[17]分别为:污泥浓度采用重量法, COD 采用分光光度法, NH₃-N 采用纳氏试剂分光光度法, 酚类采用溴化滴定法, NO₃-N 采用酚二磺酸法, NO₂-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法。

1.4 运行工艺

实验中的一体式膜生物反应器运行周期为 15 d,运行温度为 20~25℃。A/O 工艺中缺氧时间为 4 h,溶解氧控制在 0.5~1 mg/L,好氧段时间为 16 h,溶解氧控制在 2.5~3.5 mg/L^[13,14];A²/O 工艺中缺氧时间为 4 h,溶解氧控制在 0.5~1 mg/L,厌氧段时间为 3 h,溶解氧为 <0.5 mg/L,好氧段时间为 16 h。实验温度为室温,进水 pH 值控制在 6.5~7.5。排水采用抽吸方式,抽吸时间为 8 min,停吸时间为 7 min;试验期间无人排泥,污泥浓度维持在 3 000~4 000 mg/L^[14]。

2 结果与讨论

2.1 对酚类的去除效果

反应器在 A/O 和 A²/O 这 2 种工艺进出水中酚类及其去除率情况如图 2 所示。

由图 2 可见,进水水样中酚类含量稳定在浓度 370 mg/L 左右,A²/O 工艺中出水酚的平均浓度低于 5 mg/L,去除率达 99%;A/O 工艺中出水酚的平均浓度在 10 mg/L 左右,平均去除率达 97%,A²/O 工艺比 A/O 工艺的出水中的酚低 5 mg/L。可见 2

图 2 A²/O 和 A/O 工艺对酚的去除效果
Fig. 2 Comparison of removal rate of phenolic compounds between A²/O and A/O process

种运行方式的出水酚浓度很接近且去除率都在 95% 以上,所以,膜生物反应器以 A/O 和 A²/O 2 种工艺运行,都能对焦化废水中的酚起到很好的去除效果。

A²/O 工艺比 A/O 工艺在对酚的去除上表现出一定的优势,这是因为对酚类物质的去除主要是通过好氧段的生物降解作用,A²/O 工艺中前置厌氧段的酸化作用提高了酚类物质的可生化性,为后续的好氧生物处理创造良好条件。

2.2 氨氮的去除效果

膜生物反应器在 A/O 和 A²/O 两种工艺进出水中氨氮浓度及其去除率情况如图 3 所示。

图 3 A²/O 与 A/O 工艺对 NH₃-N 的去除效果
Fig. 3 Comparison of removal rate of NH₃-N between A²/O and A/O process

由图 3 可知,A/O 工艺进水氨氮的平均浓度在 100 mg/L,出水的平均浓度为 20 mg/L,去除率呈现出波动状态,平均在 75% 左右。在 A²/O 工艺运行初期,由于出现污泥膨胀,考虑原因应该是由于氮源不足,所以配水中提高了氨氮的浓度,导致出水氨氮浓度较高,运行 7 d 后基本稳定,进水氨氮的浓度控制在 100 mg/L,出水浓度低于 10 mg/L,比 A/O 工

艺的出水低 10 mg/L,去除率平均为 90%。

由于 NH₃-N 主要是以小分子形式存在,所以对 NH₃-N 的去除主要靠膜生物反应器中微生物的硝化反硝化作用,膜对 NH₃-N 几乎没有截留作用。但硝化过程只是将氨氮氧化为硝态氮和亚硝态氮,并没有将氮去除,只有在反硝化阶段,氮才以氮气的形式被去除,因此反硝化率是评价去除程度的指标,反硝化率越高,氨氮的去除越好,膜生物反应器在 2 种工艺下反硝化率情况如图 4 所示。

图 4 A²/O 与 A/O 工艺反硝化率对比
Fig. 4 Comparison of denitrification rate between A²/O and A/O

从图 4 可见,在 A²/O 工艺下的反硝化率在 50% ~ 70% 间波动,而 A/O 的反硝化率在 30% ~ 50% 间波动,这是因为 A²/O 比 A/O 多了一个厌氧段,在厌氧段一小部分氨氮参加细胞的生物合成,其浓度略有减少,由于厌氧段的存在,改变了废水的可生化性,增加了反硝化作用所需要的碳源的量,碳源增加使得缺氧段的反硝化强度得到提高,所以 A²/O 的反硝化率高于 A/O,这与 2 种工艺对氨氮的去除效果相符。

2.3 对 COD 的去除效果

在反应器运行过程中定期对 A/O 和 A²/O 这 2 种工艺时膜生物反应器进出水 COD 进行监测,结果如图 5 所示。

图 5 A²/O 与 A/O 工艺对 COD 的去除效果
Fig. 5 Comparison of COD removal rate between A²/O and A/O process

由图 5 可见,2 工艺进水 COD 浓度均为 2 400 mg/L 左右,经过 2 周的运行,A²/O 工艺出水平均浓度维持在 100 mg/L 左右,COD 去除率平均在 95%,随着时间的增长,出水水质逐渐稳定。而 A/O 工艺的出水 COD 浓度在 150 mg/L 左右,去除率维持在 93%左右,A²/O 工艺比 A/O 出水 COD 浓度低 50 mg/L,其主要原因在于 A²/O 工艺中增加了厌氧段,厌氧段中通过厌氧菌的分解作用打开了焦化废水中难降解的多环芳烃链,提高了废水的可生化性,为好氧段的生物降解提供条件。在这 2 个工艺中,缺氧段和好氧段对 COD 的去除都有贡献,缺氧段利用碳源进行反硝化的过程中可代谢一部分的进水有机物,但对 COD 的去除主要是在好氧段,因此 A²/O 工艺表现出其工艺的优势。

2.4 膜污染的情况

2.4.1 膜通量的变化

实验运行中 A/O、A²/O 工艺处理模拟焦化废水开始和结束时的膜通量变化如图 6 所示。

图 6 膜通量的变化
Fig.6 Change of membrane flux

从图 6 中可以看到,每个周期结束后,膜通量都急剧下降,在 A/O 工艺运行结束后,膜通量衰减 56%,而在 A²/O 工艺的运行结束后,膜通量衰减 59%。这说明在 A/O 和 A²/O 这 2 种工艺下膜生物反应器处理焦化废水的膜污染情况相近。

2.4.2 膜表面结构的变化

为了能够直观地观察膜的污染情况,每个周期结束后都对膜进行扫描电镜的观察,图 6 给出了新膜内表面和每个周期结束后膜内表面的扫描电镜观察情况。

图 7 不同工艺运行时膜的表观结构
Fig.7 SEM photos of membrane microstructure

图 7 中(a)为新膜内表面,能非常清楚地看到膜内表面的清晰纹理,(b)为 A²/O 工艺处理焦化废水后的膜内表面情况,(c)为 A/O 工艺处理焦化废水后膜内表面情况,可以看出在每个周期结束后的膜内表面上附着有大量的球状菌,严重堵塞了内表面的孔洞,已经看不到膜的纹理。从图 7(b)和图 7(c)对比可见,以 A/O 工艺运行处理焦化废水,在其膜内表面有大块的菌胶团出现,虽然膜表面有球状菌富集,但没有 A²/O 工艺时膜表面附着的密集。

3 结 论

(1) A²/O 和 A/O 这 2 种工艺运行膜生物反

应器对焦化废水中的酚都有较好的去除效果,A²/O 工艺出水酚的平均浓度低于 5 mg/L,去除率达 99%;A/O 工艺中出水酚的平均浓度在 10 mg/L 左右,平均去除率达 97%,A²/O 工艺比 A/O 工艺的出水酚浓度低 5 mg/L。

(2) A²/O 工艺膜生物反应器对 NH₃-N 的去除明显优于 A/O,A²/O 膜生物反应器工艺 NH₃-N 去除率平均为 90%,反硝化率 50%~70%,A/O 工艺的 NH₃-N 去除率仅为 75%,反硝化率 30%~50%。

(3) A²/O 膜生物反应器工艺出水 COD 平均浓度维持在 100 mg/L 左右,COD 去除率 95%;而 A/O 工艺的出水 COD 浓度在 150 mg/L 左右,去

除率维持在93%。

(4)通过膜通量的变化及膜表面结构的变化情况可知,利用膜生物反应器处理焦化废水时工艺运行方式对膜污染的影响不显著。

参考文献

- [1] 朱秀梅,郭文华. 焦化污水的危害及处理. 一重技术, **2006**, (2): 58 ~ 59
- [2] Yamamoto K. Household membrane bioreactor in domestic wastewater treatment. Wat. Sci. Tech., **1993**, 27 (1): 171 ~ 178
- [3] Masuda S., Watanabe Y., Ishiguro M. Bio-film properties and simultaneous nitrification and denitrification in aerobic rotating biological contactors. Wat. Sci. Tech., **1991**, 23 (12): 1355 ~ 1363
- [4] Halling-Sorensen B., Hjulster H. Simultaneous nitrification and denitrification with and upflow fixed bed reactor applying clinoptilolite as media. Wat. Treat., **1992**, 7: 77 ~ 88
- [5] Moriyama K., Sato K., Harada Y., *et al.* Simultaneous biological-removal of nitrogen and phosphorus using oxic-anaerobic-oxic process. Wat. Sci. Tech., **1990**, 22 (7 ~ 8): 61 ~ 66
- [6] Munch E. V., Lant P., Keller J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. Wat. Res., **1996**, 30 (2): 277 ~ 284
- [7] 彭跃莲,刘忠洲. 膜生物反应器在废水处理中的应用. 水处理技术, **1999**, 25 (2): 63 ~ 69
- [8] 冯学. 焦化废水的处理与工艺改进. 工业用水与废水, **2007**, 38 (1): 62 ~ 63
- [9] 骆欣,杨宗政,顾平. 缺氧-好氧膜生物反应器处理高氨氮废水的研究. 华北科技学院学报, **2007**, 4 (1): 33 ~ 36
- [10] 邵林广,陈斌,黄霞,等. 缺氧-好氧固定床生物膜系统处理焦化废水的试验研究. 城市环境与城市生态, **1995**, 8 (1): 1 ~ 4
- [11] 杨云龙,高富丽,孟建丽. 焦化废水好氧工艺去除COD和氨氮的试验研究. 太原理工大学学报, **2007**, 38 (2): 108 ~ 111
- [12] 高于学,文一波. 缺氧-好氧膜生物反应器处理高浓度氨氮废水. 膜科学与技术, **2008**, 28 (4): 40 ~ 43
- [13] 宋志伟,张芙蓉,张海润. 纳米材料对膜生物反应器影响的试验研究. 环境工程学报, **2008**, 2 (11): 1475 ~ 1478
- [14] 宋志伟,杨帆,赵楠楠. 污泥浓度对膜生物反应器的影响. 黑龙江科技学院学报, **2006**, 16 (4): 209 ~ 212
- [15] 宋志伟,杨帆,张芙蓉,等. 投加絮凝剂对膜生物反应器影响的试验研究. 辽宁工程技术大学学报, **2009**, 28 (2): 1 ~ 5
- [16] 裴亮,程中山,张雪婷. 一体式膜生物反应器处理焦化废水. 水资源与水工程学报, **2006**, 17 (6): 88 ~ 90
- [17] 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(第4版). 北京:中国环境科学出版社, **2002**. 256 ~ 258, 274