

吸附-S/A/SMBBR工艺处理含酚高纯溶剂生产废水

敬双怡¹, 李海洋¹, 韩剑宏¹, 朱浩君^{1,2}, 李卫平¹

(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)

摘要: 以树脂作为吸附剂,采用吸附-S/A/SMBBR组合工艺处理含酚高纯溶剂生产废水。试验结果表明,当上柱液流速为1 BV/h、批吸附量为20 BV时,吸附预处理效果良好,运行稳定,出水酚浓度适合后续生化处理范围,以1 BV/h的5%氢氧化钠溶液进行脱附,用量3 BV后脱附效果良好;在生化处理阶段,当进水酚浓度为15~45 mg/L、水力停留时间为7 d时,对酚的平均去除率在99%以上,且对冲击负荷具有较强的适应能力。可见,吸附-S/A/SMBBR组合工艺对含酚高纯溶剂生产废水的处理效果极佳,出水酚浓度可降低至0.5 mg/L以下,满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)的要求。

关键词: 含酚废水; 好氧/厌氧/特异性移动床生物膜反应器; 吸附; 高纯溶剂

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)07-0113-06

Treatment of Phenolic Wastewater from Production of High Purity Solvents by Adsorption-S/A/SMBBR Process

JING Shuang-yi¹, LI Hai-yang¹, HAN Jian-hong¹, ZHU Hao-jun^{1,2}, LI Wei-ping¹

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology,
Baotou 014010, China; 2. Sino-Danske Cloning <Beijing> Bio-Technology Co. Ltd.,
Beijing 100085, China)

Abstract: The resin adsorption-S/A/SMBBR integrated technology was proposed and tested in a high purity solvents production facility. The results showed that the effluent was clear, and the phenol concentration was suitable for the subsequent biochemical treatment, when the sample flow velocity and batch adsorption capacity were set to 1 BV/h and 20 BV, respectively. Desirable desorption was achieved with 5% sodium hydroxide solution flowing at 1 BV/h, and the adsorption capacity was restored to 3 BV. In the biochemical treatment phase, when the influent phenol concentration ranged from 15 mg/L to 45 mg/L, and the hydraulic retention time (HRT) was 7 days, the average phenol removal rate was more than 99%. Meanwhile, the system demonstrated strong resistance to loading shocks. The study achieved excellent results in the treatment of high concentration phenolic wastewater from high purity solvents production processes with its effluent phenol concentration being reduced to less than 0.5 mg/L, which had met the standards as specified in the *Emission Standard of Pollutants for Petroleum Chemistry Industry* (GB 31571-2015).

并超过树脂层 10 cm,浸泡 3~4 h 后反复洗涤至无乙醇气味,烘干称重后用去离子水浸泡备用。称取 1.000 g 烘干后的 H-103 树脂放入碘量瓶中,倒入 100 mL 浓度为 1 000 mg/L 的挥发酚废水中,pH 值为 6,在 26 ℃ 下恒温振荡。试验结果表明,H-103 型树脂在对含酚高纯溶剂生产废水进行吸附时,45 min 之前吸附量增长幅度很快,之后增长速度放缓,1 h 后几乎达到吸附平衡,平衡吸附量约为 72.3 mg/g,表明 H-103 型树脂对该类含酚废水具有良好的吸附能力。

2.1.2 动态吸附试验

在进水 pH 值为 6、温度为 24~28 ℃ 条件下对吸附塔进行动态吸附试验。当进水体积为 7.2 m³ (20 BV) 时,考察不同上柱液流速下的动态吸附效果,结果如图 2 所示。

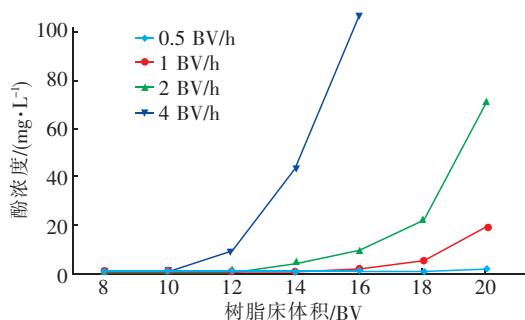


图2 不同上柱液流速吸附穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves at various feeding rate

由图 2 可知,流速越低树脂吸附效果越好。分析原因,吸附流速低时废水在吸附塔的停留时间变长,吸附质分子的粒扩散和膜扩散时间延长,吸附效果较好;流速变大时,废水在吸附塔内的停留时间变短,缩短了树脂与溶质分子接触时间,吸附效果变差。当上柱液流速为 4 BV/h 时,进水 12 BV 即穿透,吸附效果最差,虽然 0.5 BV/h 流速比 1 BV/h 吸附效果好,但处理量增加不明显,综合考虑吸附量与吸附效果,当处理量为 20 BV 时,确定 1 BV/h 为处理该类含酚废水的最佳吸附流速。

2.1.3 碱液脱附试验

采用 5% 的氢氧化钠溶液对达到穿透点的树脂进行脱附,操作温度为 24~28 ℃。试验结果表明,当使用 3 BV 体积的碱液,脱附液流速为 0.5、1、2 BV/h 时,脱附率分别为 99.5%、96.1%、90.8%。可见,流速越低越有利于脱附,因为增加接触时间有利于脱附剂向颗粒微孔扩散^[9],速度过慢会延长脱

附周期。因此选择 1 BV/h 的液流速度既能实现较好的脱附效果,又较为经济。如工程应用中并联运行的树脂柱预留脱附时间较长,可选择 0.5 BV 的液流速度进行脱附,且脱附效果更加彻底。

2.2 S/A/SMBBR 处理效果分析

2.2.1 挂膜阶段

为缩短系统培养周期,将好氧生物膜和厌氧污泥同时培养驯化。挂膜方式采用排泥挂膜法,将含水率为 98% 的活性污泥按 5 000 mg/L 的浓度加入反应器中,填料填充率为 45%,闷曝 24 h 使污泥与填料充分接触,微生物接种在填料表面,闷曝结束后排掉 1/3 混合液,开始连续进水。按照 COD:N:P=100:5:1 补充氮、磷营养物。经过 3 d 培养后,SMBBR 中填料上开始出现零星细小的黄色斑点,此时接种特异性菌种 SDC-Y11。第 10 天填料上出现一层薄薄的黄褐色生物膜,生物膜厚度约为 6~8 μm,膜内微生物数量较少,多以悬浮态污泥存在于反应器中。运行半个月,膜内微生物代谢旺盛,膜厚度达到 0.3 mm 左右,通过镜检发现大量真菌、细菌,少量钟虫、轮虫等,而且去除酚的能力显著提高,平均去除率达到 90% 以上,遂认为挂膜完成。

AMBBR 采用搅拌排泥法挂膜,由于吸附出水的有机物浓度较低,且前期酚类化合物对多种微生物的生长繁殖有抑制作用,所以 AMBBR 反应器挂膜周期较长^[10],填料内表面只附着点状菌胶团,未形成致密的生物膜。但经过一段时间的驯化加之搅拌器和填料起到的均匀、活化污泥作用,反应器内污泥活性极强,对污染物的去除效果明显。

2.2.2 运行阶段

S/A/SMBBR 对挥发酚的去除效果见图 3。

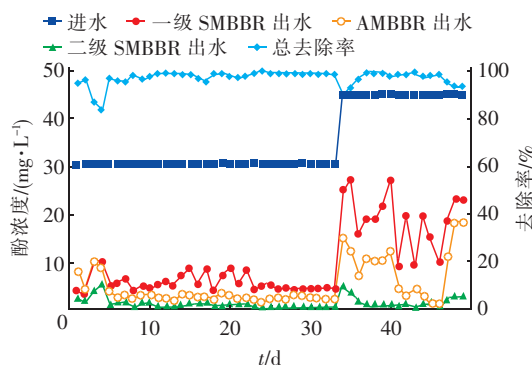


图3 S/A/SMBBR 对挥发酚的去除效果

Fig. 3 Removal effect of phenol by S/A/SMBBR

由图3可知,即使进水水质波动较大,但系统仍保持了良好的去除效果。一级SMBBR由于承受的有机负荷较高,对酚的去除发挥了主要作用,平均去除率达到67.4%;AMBBR适应废水水质后,在提高可生化性的同时也实现了对部分酚的降解,减轻了末端深度处理的二级SMBBR负荷;由于负荷过低,导致二级SMBBR填料生物膜较薄,生物量较少,但在底部曝气提供的提升力作用下生物膜能与废水充分接触,使出水酚浓度基本稳定在0.5 mg/L以下。总体来看,两级SMBBR和AMBBR都发挥了重要作用。

2.2.3 水力停留时间对挥发酚去除效果的影响

当进水酚浓度为45 mg/L时,控制水力停留时间(HRT)分别为1、3、5、7、9、11 d, S/A/SMBBR对酚的去除率如图4所示。

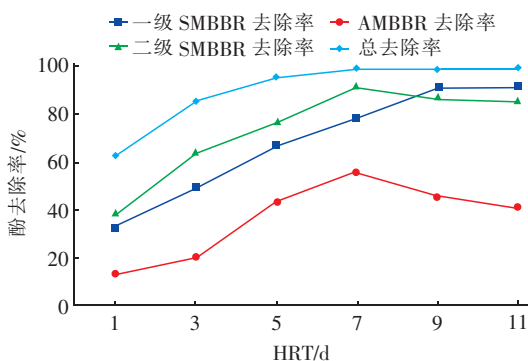


图4 水力停留时间对酚去除率的影响

Fig.4 Effect of HRT on removal rate of phenol

由图4可知,当 $HRT \geq 7$ d时,对酚的总去除率在99%以上,且调整至9和11 d情况下,酚几乎被完全去除。逐步缩短HRT,去除效率大幅度下降。分析认为,过大的水力负荷会对反应器造成冲击,导致半老化、老化生物膜脱落^[11],同时挥发酚的增多抑制了生物膜活性,从而出现去除率下降和降解不彻底现象。将HRT缩短至3 d以下时,一级SMBBR出水呈淡黄色,且色度随HRT减小而增大,普遍认为,在苯酚的降解过程中某些中间产物在水中呈现黄色^[12],中间产物降解不彻底使水体产生色度。当 $HRT \geq 7$ d时,二级SMBBR对酚的去除率有所降低,这是因为水力停留时间过长,导致AMBBR在降解挥发酚的同时也消耗了大量有机物,二级SMBBR在深度处理过程中严重缺乏营养,微生物活性降低,使去除效果有所下降。

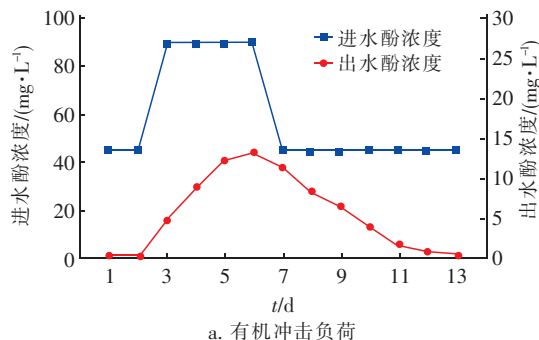
2.2.4 进水酚浓度对挥发酚去除效果的影响

运行稳定后,调整生化系统进水酚浓度分别为15、30、45、60、90 mg/L,各浓度进水稳定后维持一个周期(7 d),并计算对酚的平均去除率。

试验结果表明,当进水酚浓度为15 mg/L时, S/A/SMBBR工艺几乎可以完全降解挥发酚,进水酚浓度增加至45 mg/L时去除率也在99%以上,出水水质均可以达到规定排放要求。继续增大进水酚浓度则酚的去除率不断降低,下降幅度越来越明显。分析原因,由于酚类化合物对微生物具有毒害作用,水中酚浓度过高会抑制生物膜的微生物活性,严重时会造成微生物死亡;且由于挥发酚并非唯一碳源,生化系统微生物种群中只有部分特定微生物能通过生化反应实现对酚的降解,进水酚浓度偏高,酚降解的中间产物随之增多,有些中间产物的毒性会比原有污染物更大^[13],同样抑制了系统中微生物的代谢能力。将进水酚浓度提高至90 mg/L时,出水浓度虽超出排放限值,但去除率仍然保持在85%以上,表明该工艺对含酚废水具有较强的处理能力。

2.2.5 冲击负荷对挥发酚去除效果的影响

试验分别考察了有机冲击负荷和水力冲击负荷对生化系统运行的影响,设定初始进水酚浓度为45 mg/L、HRT为7 d,有机冲击负荷和水力负荷对挥发酚去除效果的影响如图5所示。从图5(a)可以看出,当进水酚浓度突增至90 mg/L时,出水酚浓度急剧升高,持续该进水浓度后,出水酚浓度逐渐增加;之后将进水浓度恢复至45 mg/L,出水浓度逐渐降低,最终恢复至正常水平。从图5(b)可以看出,出水酚浓度随进水流速增加而快速上升,当HRT恢复至7 d时,出水酚浓度快速降低,并在一个周期内恢复至正常水平。两种冲击试验结果表明,生化系统都能在冲击后一个周期内恢复至正常水平,因此S/A/SMBBR具有较强的抗冲击负荷能力。



a. 有机冲击负荷

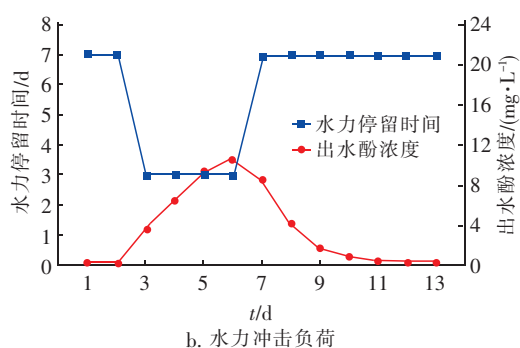


图5 有机冲击负荷和水力冲击负荷对酚去除效果的影响

Fig. 5 Impact of organic and hydraulic shock load on phenol removal

3 结论

① 当 pH 值为 6、上柱液流速为 1 BV/h、批吸附量为 20 BV 时,采用 H-103 树脂对含酚高纯溶剂生产废水进行吸附预处理效果良好,运行稳定。相应的脱附条件如下:5% 氢氧化钠作为脱附剂,用量为 3 BV,脱附液流速为 1 BV/h。该方法可为后续生化处理创造良好条件。

② 投加 SDC-03 型填料,同时接种特异性除酚菌 SDC-Y11 的 S/A/SMBBR 组合工艺,处理经吸附预处理后含酚废水时,在进水酚浓度为 15~45 mg/L、HRT 为 7 d 的条件下,对废水中酚有很好的去除效果,平均去除率高达 99% 以上,出水酚浓度可降低至 0.5 mg/L 以下,达到了《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)的要求。在有机冲击负荷和水力冲击负荷试验中,该工艺抵御外界冲击能力较好,可在一个周期内恢复至正常水平,在实际污水处理中具有重要意义。

③ 吸附预处理-S/A/SMBBR 组合工艺适合处理含酚高纯溶剂生产废水,能将出水酚浓度降解至极低水平,该组合工艺具有耐冲击性强、耗能低、操作简便、易于改造等优点。

参考文献:

- [1] Rodrigues G D, de Lemos L R, da Silva L H M, *et al.* A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system[J]. *Talanta*, 2010, 80(3): 1139-1144.
- [2] 范荣桂,高海娟,李贤,等. 含酚废水综合治理新技术及其研究进展[J]. *水处理技术*, 2013, 39(4): 5-8, 19.

- Fan Rongui, Gao Haijuan, Li Xian, *et al.* New techniques and research progress on phenol-containing wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(4): 5-8, 19 (in Chinese).
- [3] Busca G, Berardinelli S, Resini C, *et al.* Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 160(2/3): 265-288.
- [4] Brwal A, Chaudhary R. To study the performance of bio-carriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review[J]. *Rev Environ Sci Bio/Technol*, 2014, 13(3): 285-299.
- [5] Calderón K, Martín-Pascual J, Poyatos J M, *et al.* Comparative analysis of the bacterial diversity in a lab-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) applied to treat urban wastewater under different operational conditions[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 121: 119-126.
- [6] 苑泉,王海燕,刘凯,等. 污水厂尾水 MBBR 反硝化深度脱氮填料比较[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(3): 713-721.
- Yuan Quan, Wang Haiyan, Liu Kai, *et al.* Comparison of the MBBR denitrification carriers for advanced nitrogen removal of wastewater treatment plant effluent[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(3): 713-721 (in Chinese).
- [7] 邓世斌,朱浩君,张东伟. 生物膜填料[P]. 中国专利:201330132291.6, 2013-12-04.
- Deng Shibin, Zhu Haojun, Zhang Dongwei. Biological Membrane Filler[P]. China: 201330132291.6, 2013-12-04 (in Chinese).
- [8] 曹艳晓,龙腾锐,黄祥荣,等. 水解/AMBBR/好氧工艺和传统 A/O 工艺处理低碳源污水的对比研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(12): 2776-2780.
- Cao Yanxiao, Long Tengru, Huang Xiangrong, *et al.* Comparative study of low carbon source wastewater treatment by hydrolysis acidification/anoxic moving biological biofilm reactor/aerobic process and conventional anoxic/aerobic process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(12): 2776-2780 (in Chinese).
- [9] 祁晓静,段梅,段文生,等. 树脂吸附法处理高浓度邻甲酚工业废水研究[J]. *应用化工*, 2009, 38(11): 1652-1655.
- Qi Xiaojing, Duan Mei, Duan Wensheng, *et al.* Study on the treatment of industrial wastewater containing high

(下转第 123 页)