

两级微氧 EGSB 同步处理焦化废水和剩余污泥

董春娟¹, 潘青业², 孙亚全³, 汪艳霞¹

(1. 太原学院 市政与环境工程系, 山西 太原 030009; 2. 太原理工大成工程有限公司, 山西 太原 030024; 3. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司, 湖北 武汉 430010)

摘要: 为实现焦化废水和剩余污泥的同步高效处理,采用两级微氧 EGSB 反应器系统,通过交叉回流的运行方式,对 COD、挥发酚、 CN^- 、 SCN^- 、 NH_3-N 、 NO_3^--N 和 TN 的去除效果及反应器内污泥量和污泥活性的变化情况进行了研究。结果表明:交叉回流两级微氧 EGSB 反应器系统能同步高效处理焦化废水和剩余污泥,对焦化废水中 COD、挥发酚、 CN^- 、 SCN^- 、 NH_3-N 、 NO_3^--N 和 TN 的平均去除率分别为 86.7%、100.0%、96.6%、97.3%、96.5%、92.2% 和 74.3%。在稳定运行阶段,获得高污染物去除率的 EGSB I 内的污泥处理率达到 51.19%~147.81%。污泥表观产率平均为 0.01 kgMLVSS/kgCOD,处于较低水平,MLVSS/MLSS 值从 0.36 提高到 0.47,污泥中惰性难降解部分被有效去除,污泥能够保持较高的产甲烷活性。微氧所形成的厌氧/好氧交替或共存条件能够促进污泥中惰性难降解有机物的去除,反应器内长期处理焦化废水所形成的特殊菌群也能促进污泥中惰性成分的高效降解。

关键词: 焦化废水; 剩余污泥; EGSB 反应器; 同步处理; 交叉回流

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0089-06

Simultaneous Treatment of Coking Wastewater and Excess Sludge Using Two-phase Oxygen-limited EGSB Reactor

DONG Chun-juan¹, PAN Qing-ye², SUN Ya-quan³, WANG Yan-xia¹

(1. Department of Municipal and Environmental Engineering, Taiyuan University, Taiyuan 030009, China; 2. Dacheng Engineering Co. Ltd. of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Central and Southern China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430010, China)

Abstract: A cross-recirculation two-phase oxygen-limited EGSB reactor system was employed to treat coking wastewater and excess sludge simultaneously and efficiently. The removal efficiencies of COD, phenol, CN^- , SCN^- , NH_3-N , NO_3^--N , and TN in coking wastewater were investigated, and the changes in sludge quantity and sludge activity were analyzed. The results showed that the system could simultaneously and efficiently treat the coking wastewater and excess sludge. The average removal rates of COD, phenol, CN^- , SCN^- , NH_3-N , NO_3^--N and TN in coking wastewater was 86.7%, 100.0%, 96.6%, 97.3%, 96.5%, 92.2%, and 74.3%, respectively. In the stable operation stage, the removal efficiency of excess sludge was as high as 51.19%–147.81% in EGSB I which achieved high pollutant removal rate. The average apparent yield of sludge was at a low level of 0.01 kgMLVSS/

kgCOD. The MLVSS/MLSS value increased from 0.36 to 0.47, the inactive refractory organics was removed, and the methanogenic activity was kept at a high level. The microenvironment of anaerobic and/or aerobic introduced by the oxygen-limited method strengthened the removal of bioinert refractory organics in the sludge. Moreover, some special species of organisms existed in the sludge after treating coking wastewater for a long time promoted the efficient removal of bioinert refractory organics in the sludge.

Key words: coking wastewater; excess sludge; EGSB reactor; simultaneous treatment; cross-recirculation

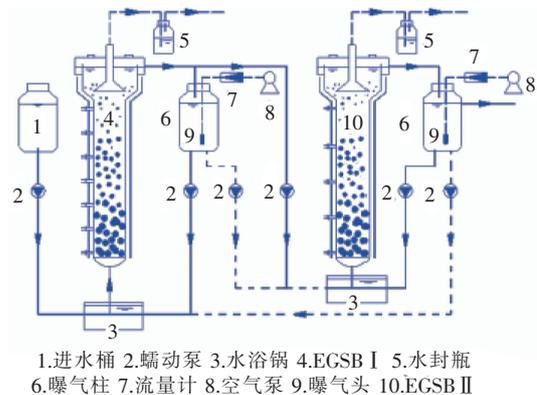
焦化废水是一种典型的水质复杂、含有多种难降解毒性污染物的工业废水^[1]。而处理焦化废水的剩余污泥也含有大量毒性污染物质。研究表明,这些毒性难降解污染物质中有许多在单纯厌氧或单纯好氧条件下难以降解;也有研究表明焦化废水中有一些物质(如吡啶)只有在缺氧条件下才能快速降解^[2]。近年来,有许多研究者开始关注微氧技术,并与颗粒污泥结合,在同一反应器内创造厌氧和好氧共存或交替出现的环境,为许多在单纯厌氧或单纯好氧条件下不能完全降解的毒性难降解物质的彻底矿化提供了可能^[3,4]。

EGSB 反应器作为新型高速厌氧反应器的代表,具有明显的微生物学优势——高活性颗粒污泥的形成,同时反应器的高回流、高液体上升流速又为毒性物质的稀释和泥水间的高效传质提供了保证。单级微氧 EGSB 反应器虽然创造了厌氧/好氧共存的环境,但无法实现焦化废水中 COD 和氨氮的同步高效去除,这可能是因为各种毒性污染物质降解菌及氨氮降解菌之间会形成竞争抑制^[5]。两级微氧 EGSB 反应器能适当提高各种污染物质的去除效果,有研究者进一步通过添加硅藻土,利用硅藻土与颗粒污泥的耦合在两级微氧 EGSB 反应器系统内实现了焦化废水中 COD 和氨氮的同步高效去除,但硅藻土的添加又明显增加了剩余污泥量^[6]。为此,对于处理焦化废水的微氧颗粒污泥系统,还需要更多地关注如何通过运行方式的改变来保证焦化废水和剩余污泥的同步高效处理。针对处理焦化废水的两级微氧 EGSB 反应器系统在第二级反应器内出现亚硝酸盐累积,继而影响整个系统对氨氮和 COD 的去除效果这一问题,考虑采用交叉回流的运行方式。基于此,笔者对交叉回流两级微氧 EGSB 系统(EGSB I + EGSB II)同步处理焦化废水和剩余污泥的运行效能进行了研究,以寻求一种同步高效处理焦化废水和剩余污泥的有效方法。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验用 EGSB 反应器的高为 2.3 m,有效容积为 18 L。其中,反应区高为 1.8 m、内径为 10 cm、有效容积为 12 L。工艺流程如图 1 所示。进水和回流水分别采用蠕动泵加压,二者合流进入 EGSB 反应器。回流水收集到曝气柱内,通过给回流水曝气的方式来给颗粒污泥床供氧,并通过控制曝气量来控制 EGSB 反应器内溶解氧量。对进、出水氧化还原电位(ORP)进行监测以调节曝气量,进而控制 EGSB 反应器内的氧化还原状态。



1.进水箱 2.蠕动泵 3.水浴锅 4.EGSB I 5.水封瓶
6.曝气柱 7.流量计 8.空气泵 9.曝气头 10.EGSB II

图 1 两级微氧 EGSB 系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of two-phase oxygen-limited EGSB system

1.2 接种污泥

试验接种污泥为实验室前期培养并稳定处理焦化废水近半年的微氧 EGSB 反应器内颗粒污泥。其中,EGSB I 内 MLSS 为 29.8 g/L, MLVSS/MLSS 为 0.54; EGSB II 内 MLSS 为 26.7 g/L, MLVSS/MLSS 为 0.51。

1.3 试验用水

试验用水为某焦化公司经蒸氨、隔油处理后的焦化废水,其 COD、NH₃-N、酚类、氰化物(CN⁻)和硫化物(SCN⁻)的浓度分别为 500~2 940、23~

258、5.37~624、0.03~5.93 和 66.7~539.9 mg/L, pH 值在 8.86~9.71 之间。

1.4 分析项目与方法

COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、TN、酚类和 CN^- 采用国家标准方法测定; SCN^- 采用美国标准方法测定^[7]; pH 值采用雷磁 PHS-3C 酸度计测定。

1.5 试验方法

试验采用两级微氧 EGSB 反应器系统(EGSB I + EGSB II)处理焦化废水,分四阶段运行。EGSB I 和 EGSB II 的进水量均为 1.2 L/h,回流柱内的曝气量分别为 10 和 8 L/min。

阶段一:两级微氧 EGSB I + EGSB II 运行阶段;阶段二:添加硅藻土的 EGSB I + EGSB II 运行阶段;阶段三:停止添加硅藻土的 EGSB I + EGSB II 运行阶段;阶段四:交叉回流的 EGSB I + EGSB II 运行阶段。阶段一、二主要分析 COD、挥发酚、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 SCN^- 、 CN^- 等污染物的去除情况;阶段三、四同时分析污染物的去除情况以及污泥量和污泥活性变化。

阶段一~三,EGSB I 和 EGSB II 的出水都是自身回流,即 EGSB I 出水回流至 EGSB I,EGSB II 出水回流至 EGSB II;阶段四,EGSB I 和 EGSB II 的出水是交叉回流,即 EGSB I 出水回流至 EGSB I 和 EGSB II;EGSB II 出水回流至 EGSB II 和 EGSB I。其中,自身回流时 EGSB I 和 EGSB II 的出水回流量均为 20 L/h;交叉回流时 EGSB I 和 EGSB II 出水回流到自身和另一级 EGSB 反应器的回流量分别为 11 和 9 L/h。

2 结果与讨论

2.1 焦化废水的处理效能

焦化废水中含有大量难降解毒性污染物,单级微氧 EGSB 反应器能较好地去除 COD 和挥发酚,但 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 SCN^- 、 CN^- 等难以同步高效去除。试验采用两级微氧 EGSB 反应器处理焦化废水,通过分析每个阶段污染物的去除情况,不断调整运行条件,以期实现污染物质和剩余污泥的同步高效处理。每个阶段对焦化废水中污染物的去除效果见表 1。

表 1 不同运行阶段焦化废水中污染物的去除效果

Tab. 1 Removal efficiency of pollutants in coking wastewater at different operation phases

项 目	阶段一		阶段二		阶段三		阶段四	
	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除 率/%	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除 率/%	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除 率/%	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除 率/%
COD	1 120~2 210	69.0	1 700~2 940	87.0	1 000~1 700 (824~2 163)	82.0 (76.4)	676~914	86.7
$\text{NH}_3\text{-N}$	39~258	25.8	32~80	86.0	29~210 (37.6~102.4)	63.3 (81.4)	35.4~48.8	96.5
挥发酚	381~624	90.4	254~459	99.9	378~519 (5.4~352.5)	99.1 (99.9)	6.1~104.4	100.0
CN^-	0.08~3.84	92.9	0.34~0.98	90.6	0.34~0.90 (0.10~1.97)	85.9 (88.3)	0.87~5.93	96.6
SCN^-	223~404	40.0	152~234	92.0	114~163 (283.1~539.9)	87.6 (98.2)	205.5~303.0	97.3

注: 括号内数据是反应器闲置半年后的数据。

阶段一:两级微氧 EGSB 反应器能获得较高的 COD、挥发酚和 CN^- 去除率,平均去除率分别达到了 69.0%、90.4% 和 92.9%,但 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SCN^- 去除率仍然只能维持在较低水平,分别为 25.8% 和 40.0%。分析微氧 EGSB 反应器内的微氧环境,硝化菌存在的可能性小(硝化菌只能存在于颗粒污泥表面),相对较高的液体上升流速所形成的剪切力又使得硝化菌有从颗粒污泥表面脱离并从反应器内流失的可能;再者, SCN^- 的毒性也是反应器内污泥

活性抑制的主要因素之一。

阶段二:添加硅藻土的两级微氧 EGSB 反应器系统对 COD、挥发酚、 CN^- 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SCN^- 的去除率都得到大幅提高,分别为 87.0%、99.9%、90.6%、86.0% 和 92.0%。尤其是 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 SCN^- 去除率的增幅明显。分析 EGSB I 和 EGSB II 的运行效果发现,EGSB I 内 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率很低,甚至出现了负去除(最低至 -35.0%),但挥发酚和 SCN^- 去除率分别从 62.6% 和 6.8% 提高到了

96.7%和86.4%,使得EGSB II内具有了低 SCN^- 和低挥发酚的双重优势,从而获得高 NH_3-N 去除率。

硅藻土的添加能够形成硅藻土菌胶团,与反应器内的颗粒污泥有效耦合,一方面能提高被毒性物质抑制的微生物的活性,另一方面也保证了反应器内硝化菌(反硝化菌)的浓度,进而保证了系统内各种污染物质的高效去除。但硅藻土的添加也直接导致了污泥产量的提高,也就是在阶段二没有获得焦化废水和剩余污泥的同步高效去除。如何解决?还需要回归到厌氧或微氧条件,并依托颗粒污泥本身的高活性实现焦化废水的高效去除,并进一步实现剩余污泥的减量化或去除,这就需要依托反应器结构变化或系统运行方式的变化。

阶段三:停止添加硅藻土后,各种污染物的去除率稍有降低,但降幅不大,对COD、挥发酚、 CN^- 、 NH_3-N 、 SCN^- 的去除率分别为82.0%、99.1%、85.9%、63.3%和87.6%。反应器闲置半年后重新启动,对COD、挥发酚、 CN^- 、 NH_3-N 和 SCN^- 的去除率分别为76.4%、99.9%、88.3%、81.4%和98.2%。适度闲置一段时间的污泥对 NH_3-N 和 SCN^- 的去除是有利的(前期添加硅藻土的反应器在运行过程中也发现,反应器闲置两个月后重新启动运行,氨氮去除率没有降低反而提高很明显并能稳定高效运行),这可能是因为反应器闲置有利于保持较高的硝化菌和硫化物降解菌浓度。

阶段三和阶段一相比,都是两级微氧EGSB反应器系统,但是由于采取适当措施(添加硅藻土)保证了反应器内足够的微生物菌群丰度,保证了硝化菌和硫化物降解菌的浓度,而且更为重要的是恢复了被毒性污染物质抑制的微生物活性,各种污染物质尤其是 NH_3-N 和 SCN^- 的去除率得到大幅提高(从25.8%、40.0%提高到81.4%、98.2%)。此阶段出水COD、挥发酚、 CN^- 、 NH_3-N 和 SCN^- 浓度分别为239.4、0.15、0.18、8.1和5.6 mg/L。

但分析发现,阶段三EGSB II内出现了亚硝酸盐和硝酸盐的累积,研究提出采用交叉回流的运行方式,在消除此累积现象的同时,也同步减少硝化菌及一些降解毒性难降解物质菌类的流失。

阶段四:交叉回流两级微氧EGSB反应器系统对COD、挥发酚、 CN^- 、 NH_3-N 和 SCN^- 的平均去除率分别达到86.7%、100.0%、96.6%、96.5%和97.3%。此阶段当COD总去除率提高至86.7%

时, BOD_5 去除率也高达94.1%, BOD_5/COD 值已低至0.10,为此COD的进一步去除需要考虑用高级氧化等其他方法解决。EGSB I对 NH_3-N 的去除率大幅增加,主要是因为EGSB II出水携带大量硝酸盐(亚硝酸盐)回流到EGSB I,大量氨氮与硝酸盐(亚硝酸盐)直接发生反应,氨氮总去除率提高到96.5%(交叉回流前为81.4%),硝酸盐总去除率从30%左右提高至90%左右,TN总去除率从20%~30%提高至70%~80%;酚类、 SCN^- 和 CN^- 几乎百分百去除(100.0%、97.3%和96.6%),出水 CN^- 平均浓度低至0.07 mg/L。

至此,已经依托简单的两级微氧EGSB反应器系统实现了焦化废水的高效处理。前期硅藻土的添加只是作为一种措施强化了微生物活性,丰富了微生物菌群。后期的试验结果表明,停止添加硅藻土的两级微氧EGSB反应器系统依托交叉回流的运行方式能够稳定高效处理焦化废水。

2.2 污泥量的变化

对于反应器内污泥量的变化,需要综合分析COD转化为污泥的量、出水流失污泥量、污泥处理量等。阶段三、四在考察污染物去除效果的同时分析了污泥量的变化(污泥产率因子按照0.2考虑)。

结果表明,随着反应器的稳定运行,虽然进水COD浓度逐渐降低(1594.6 mg/L→1043.2 mg/L→866.0 mg/L→840.2 mg/L→754.2 mg/L),但反应器对COD的去除能力却在提高,COD去除率能够稳定在69.4%~74.5%之间(72.5%→72.0%→69.4%→74.5%→72.4%)。以一个月左右为间隔,分析污泥量的变化情况:污泥处理量始终维持在较高水平,将近5个月的运行期间,污泥处理率逐渐增加(51.19%→62.33%→72.93%→147.18%),后期的一个多月,已经出现污泥量的负增长,也就是微生物菌群不仅能够处理相当于污泥产生量的污泥,而且还能处理将近50%的其余污泥,所测污泥表观产率平均为0.01 kgMLVSS/kgCOD,处于较低水平。

同步检测污泥浓度的变化情况:24.6 g/L→24.0 g/L→26.2 g/L→27.4 g/L→28.6 g/L→26.3 g/L,相应的MLVSS/MLSS值变化情况为0.36→0.42→0.49→0.45→0.48→0.47。当污泥处理率从51.19%逐渐提高到147.81%时,MLVSS/MLSS值并没有降低,反而从0.36逐渐提高到了0.47,充分说明此时污泥中的大量惰性难降解成分被降解,也

说明此时微氧 EGSB 反应器内的微生物菌群丰富,而且具有很强的降解难降解污染物的能力。这主要是因为:微曝气形成的厌氧/好氧交替或共存条件能够促进污泥中惰性难降解有机物质的去除,而且反应器内长期处理焦化废水所形成的特殊菌群,能促进污泥中惰性成分高效降解。

2.3 污泥产甲烷活性的变化

在厌氧或微氧反应器内甲烷产量直接反映系统生物物质转化能力。在试验过程中发现微氧 EGSB 系统处理焦化废水时 COD 去除率很高,其他污染物去除效能也很好,出水水质稳定,但所测甲烷产量并不高,因此通过血清瓶间歇试验分析污泥的产甲烷活性,结果见图 2。

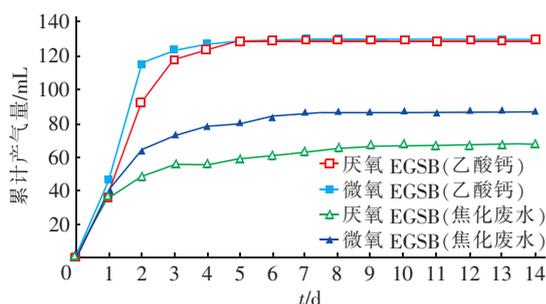


图 2 以乙酸钙和焦化废水为基质(厌氧和微氧)时污泥的产甲烷活性

Fig. 2 Methanogenic activity of sludge with calcium acetate and coking wastewater as substrates (anaerobic and oxygen-limited)

由图 2 可以看出,同样处理焦化废水的污泥,以乙酸钙为基质时产甲烷活性明显高于以实际焦化废水为基质时的。这说明污泥的产甲烷活性并没有真正被抑制,而是焦化废水中的有毒难降解物质不能及时转化、降解以被产甲烷菌利用。微氧条件能够明显提高污泥的产甲烷活性,尤其是以焦化废水为基质时提高明显(32.2%),再次说明微氧条件能够强化焦化废水中难降解污染物质的降解。

从图 2 还可以看出,虽然以焦化废水为基质时甲烷产量有所降低,但是无论是产率还是最终产量都能达到以乙酸钙为基质时的 60% 以上。为什么在实际运行的处理焦化废水的微氧 EGSB 中检测到的甲烷产量却很有限?是不是焦化废水在降解过程中会有一些特殊物质产生,对污泥产甲烷活性产生影响或者将所产生的甲烷消耗掉了?

同步自配水 EGSB 反应器进行对比试验,当添加啤酒废水时,反应器保持高甲烷产量;随后逐渐用苯酚代替啤酒,甲烷产量明显降低,但随着苯酚去除率的提高,甲烷产量逐渐回升;当加入硫化物后,甲烷产量又明显降低,随着硫化物去除率的逐步提高,甲烷产量的回升并不明显,甚至在硫化物保持在很高去除水平时,甲烷产量仍然保持在相对较低水平。通过血清瓶试验测污泥的产甲烷活性,降低并不明显。分析可能的原因是,微氧 EGSB 反应器所产生的甲烷被原位作为基质利用了。很多文献报道,甲烷厌氧化是减少甲烷的主要途径之一。处理焦化废水的微氧 EGSB 反应器中有足量的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- (NO_2^-) 可以充当电子受体,所产生的甲烷被反硝化菌作为基质利用的可能性也是很大的,因为检测发现,在两级微氧 EGSB 反应器内很低的 COD 浓度下 (BOD_5 浓度更低),硝酸盐仍能保持高去除率,分析可能有大量的甲烷被用于厌氧氨氧化。

3 结论

交叉回流两级微氧 EGSB 反应器系统能够同步高效处理焦化废水和剩余污泥。对焦化废水中 COD、挥发酚、 CN^- 、 SCN^- 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 的平均去除率分别为 86.7%、100.0%、96.6%、97.3%、96.5%、92.2% 和 74.3%;在稳定运行阶段,获得高污染物去除率的 EGSB I 内污泥的处理率高达 51.19% ~ 147.81%,污泥表观产率平均为 0.01 kgMLVSS/kgCOD,处于较低水平;MLVSS/MLSS 从 0.36 提高到 0.47,污泥中惰性难降解部分能够被有效去除,污泥能够保持较高的产甲烷活性。

参考文献:

- [1] 董春娟,李宏伟,孙亚全,等. 交叉回流两级微氧 EGSB 处理焦化废水运行效能[J]. 中国给水排水,2017,33(7):134-138.
Dong Chunjuan, Li Hongwei, Sun Yaquan, et al. Operation characteristic of cross-recirculation two-phase anaerobic EGSB reactor for treating coking wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(7):134-138 (in Chinese).
- [2] 李亚新,赵义,岳秀萍,等. 生物膜法 A^2/O^2 焦化废水处理系统缺氧反应器工艺特征[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(1):15-19.

Li Yaxin, Zhao Yi, Yue Xiuping, et al. Process character-

(下转第 99 页)