

石油化工污水硝化工艺选择

邢 鑫

(中国石化工程建设公司,北京,100101)

摘 要: 简要说明硝化工艺原理,对比分析活性污泥硝化工艺与生物膜法硝化工艺,并举例说明浮动填料 LINPOR 工艺在石化污水处理中的应用。

关键词: 石油化工污水;硝化;LINPOR 填料

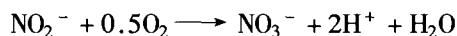
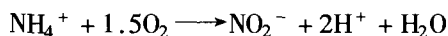
随着石化工业的技术进步,产品种类日益增多,污染物也越来越复杂,石油化工污水具有排放量大,水质成分复杂,COD 浓度及 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度高的特点,现有部分企业 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 指标常常不能满足排放标准。随着全社会环境保护意识的提高,外排水质指标还将越来越严格;同时,污水回用已经成为节水减排的重要措施。当污水回用于循环水补充水时,通常控制 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 含量小于 $1 \sim 5 \text{ mg/L}$,如何有效去除 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 是现阶段污水处理与回用的一个主要课题。

1 硝化反应基本原理

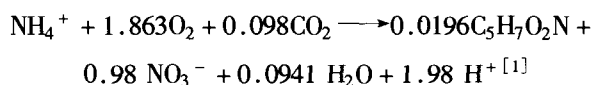
污水中氨氮的去除有两种途径:

(1)以氨氮为氮源用于异养性微生物的细胞合成;

(2)硝化反应。通过亚硝化菌和硝化菌的作用将 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 氧化为硝酸盐。由氨转化为硝酸盐的氧化产能过程可表示为以下两个阶段:



综合考虑细胞合成、氨氧化为硝酸盐及氧还原为水的反应,通常可以用下面的全硝化反应式表示,式中 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ 代表合成的细菌细胞。



从上面的反应式可以看出,转化每克氨氮(以 N 计),需要氧气 $1.863 \times 32/14 = 4.26 \text{ g}$,消耗碱度 $1.98 \times 50/14 = 7.07 \text{ g}$ (以 CaCO_3 计)。

2 硝化反应影响因素

硝化菌为化能自养菌,其生理活动无需有机营养物质,从 CO_2 中获取 C 源,从 NH_4^+ 氧化中获取能量。硝化菌对环境变化敏感,环境条件的变化影响硝化反应的进行。

(1) 溶解氧

在低溶解氧浓度(小于 0.5 mg/L)状态下,硝化速率会受到明显的抑制,尤其是对硝化菌的抑制作用,造成出水 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 浓度升高。

(2) 温度

硝化菌生长速率对温度变化很敏感,在 $30 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内硝化菌生长速率基本恒定, $35 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时生长速率急剧下降。多数硝化菌合适的生长温度为 $25 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 下其生长或硝化作用显著减慢。研究表明,只有大幅增加生物固体停留时间(SRT)才能弥补温度降低对硝化菌产生的影响。

(3) pH 值

硝化反应对 pH 值很敏感,pH 值低于 6.8 时,其反应速度下降。有资料表明,在 pH 值接近 5.8~6.0 时,反应速度仅为 pH 值等于 7.0 时的 10%~20%^[1]。最佳硝化速度出现在 pH 值为 7.5~8.0 时。

(4) 抑制性物质

硝化菌对众多有机和无机污染物都很敏感,

收稿日期:2007-06-19。

作者简介:邢 鑫(1973-),女,工程师,1994年毕业于天津大学土木工程系环境工程专业,现在中国石化工程建设公司环境工程室工作。

如溶剂类有机化学品、胺类、蛋白质、单宁酸、酚类化合物、醇类、氰酸盐、醚类、氨基甲酸盐、苯及重金属。石化污水由于原料复杂,极可能含有某些抑制性物质,抑制硝化反应,甚至使硝化菌致死。

(5) 非离子化氨。

硝化也会被非离子化氨(NH₃)或游离氨和非离子化亚硝酸抑制。在 20 ℃, pH 值为 7.0, NH₄-N 浓度为 100 mg/L 和 20 mg/L 时, NH₄-N 和 NO₂-N 的氧化反应分别开始受到抑制。当 NO₂-N 浓度达到 280 mg/L 时, 其氧化反应开始被抑制^[1]。在这种情况下, 就需要多级反应器才能达到完全硝化。

3 活性污泥硝化工艺的特点

根据废水生化处理工艺的不同, 硝化工艺分为活性污泥硝化工艺及生物膜法硝化工艺。活性污泥硝化工艺为许多石化企业所应用, 具有运行稳定、投资少的特点。活性污泥硝化工艺可以分为一段硝化和二段硝化工艺。一段硝化工艺将去除 COD 的碳化反应与去除氨氮的硝化反应在一个反应器中同时进行, 共用一个沉淀池; 二段硝化工艺为减少异养菌和硝化菌的竞争, 将有机物的去除与氨氮的去除分开, 各自有单独的曝气池和沉淀池, 并回流相应的污泥。两种工艺相比, 一段硝化工艺产泥量较少, 但耗氧量大; 二段硝化工艺反应器体积较小, 但由于需要两个沉淀池, 占地面积较大, 从运行效果看, 二段硝化更稳定些。硝化菌的生长繁殖世代时间长, 为了使硝化菌群能在连续流的活性污泥系统中生存下来, 泥龄通常较长, 负荷较低。通过下面的公式可以确定通过硝化作用达到所要求的氨氮浓度需要的理论最小 SRT。

$$SRT = \frac{K_s + S_{NH}}{S_{NH}(\mu_{AN} - b_A) - K_s b_A}$$

式中: K_s ——基质半饱和系数, 1.0 mgNH₄-N/L;

S_{NH} ——进水氨氮浓度, mg/L;

μ_{AH} ——自养微生物的最大比生长速率系数, 0.76/天;

b_A ——自养微生物衰减系数, 0.10/天。

以上所列为 20 ℃时的典型值^[2]。

考虑到进水水质、微生物群体的自然变动、环境条件的变化及其它不确定因素, SRT 的计算值需要乘以一个合适的安全系数, 一般应大于 10^[3]。也就是说, 如通过计算得到的 SRT 值为 1~3 天, 则设计的 SRT 值应该在 10~30 天。实际运行中, 往往由于经济或其它原因造成 SRT 变短, 增加硝化菌流失、硝化反应不稳定等不利因素, 使系统出现异常、出水水质不达标。因此控制泥龄是活性污泥硝化工艺稳定可靠的关键。

4 生物膜硝化工艺的特点

在生物膜法处理工艺中, 微生物固定在填料上生长, 不像活性污泥法中的悬浮生长微生物那样承受强烈的曝气搅拌冲击, 因而具有稳定的生态条件, 微生物易于生长繁殖。在生物膜法中, 生物固体停留时间与水力停留时间无关, 污泥龄比活性污泥工艺大的多, 更有利于硝化菌繁衍增殖, 硝化作用明显。但生物膜工艺中有两个重要因素制约其运行稳定性及处理效果: 一是生物膜的更新; 二是水流短路的控制。

同活性污泥工艺相似, 硝化菌和异养菌作为电子供体竞争同一个电子受体—氧, 并同时竞争生物膜内的生长空间。在生物膜法中, 微生物附着于膜表面生长, 这意味着电子供体、电子受体和所有其它的营养物质必须通过扩散及传质作用才能到达生物膜内。研究表明, 由于异养菌的生长速率相对较快, 故其通常占据在生物膜的外表面, 硝化菌则长在膜的内部。因此, 依靠外层异养菌的保护作用, 一方面, 硝化菌可以更好地在生物膜内积聚, 避免脱落流失; 另一方面, 由于溶解氧必须透过异养菌层才能传递给硝化菌, 传质过程的损失往往使得膜内部溶解氧偏低, 如小于 0.5 mg/L, 硝化作用会受到抑制。实验证明, 通过控制合理的 BOD_L (最终生化需氧量) 表面负荷在 2~6 kgBOD_L/1 000 m²·d 可以有效地控制溶解氧的损耗^[3], 同时避免异氧菌大量生长导致的填料堵塞、水流短路以及膜的脱落, 为硝化反应创造更好的条件。生物膜法可以根据填料的状态分为固定填料生物膜法及浮动填料生物膜法。

(1) 固定填料生物膜法

所谓固定填料是指废水流过时填料固定不动,如生物接触氧化池、曝气生物滤池。在这种系统内,需仔细控制水力负荷及污泥负荷以控制生物膜维持适当的厚度。一般通过加大曝气风量的方法增加剪切作用,使过量的、死的微生物脱落。或通过反洗水泵、反洗风机的定期运行强制进行膜的更新,但须控制反冲洗强度。强度过大,会造成生物膜的过量脱落,使菌种流失,影响下个周期的运行效果;强度过小,对截流的污染物的冲刷作用小,使填料孔隙减小,形成堵塞,进而造成水力短流。从运行实际看,水流短路的控制是设计运行中的难点。

(2) 浮动填料生物膜法

与固定填料不同,采用该方法填料悬浮在反应器内,生物膜附着在填料上。填料的形式应既能利于生物膜的生长,又能创造有利水力条件实现生物膜的连续更新,使硝化微生物的活性始终保持良好的状态。较固定填料,浮动填料在反应器内处于流动状态,具有更优越的传质性能,生物膜厚度更容易控制,不会发生堵塞,从而有效避免水流短路,同时更大的生物膜生长面积也使压力损失降低。

该工艺在石化企业污水处理中得到应用的填料类型有 Linde 公司的 LINPOR 填料、Kaldnes 公司的卡能士填料及国产浮球填料等。其中 LINPOR 填料为 1.5 cm × 1.5 cm × 1.2 m 的聚氨酯海绵体,具有很大的拉伸强度。它们以自由悬浮的形式放置在曝气池中,并通过出水筛网截流。为防止填料在曝气池出水端聚集,通过使用空气提升泵强制填料的循环并通过挤压实现生物膜的更新。卡能士填料由挪威科技大学开发,有多种形式,目前在齐鲁石化已有成功应用。

5 LINPOR 在石化污水处理中的应用实例

某大型炼化一体化项目污水处理厂,设计水量 600 m³/h, 污水处理后要回用于循环水补充水,采用纯氧曝气 + LINPOR 硝化作为主体生化工艺, LINPOR 设计进、出水水质见表 1。

表 1 LINPOR 设计进、出水水质 mg/L

项 目	进水水质	出水水质
COD _{Cr}	70	60
BOD ₅	30	10
氨氮	< 32.5	< 1

设计参数如下:

设计容积负荷: 0.26 kg NH₃ - N/(m³·d);

池有效容积: 1 800 m³;

填料体积: 360 m³;

工程原理示意图见图 1。

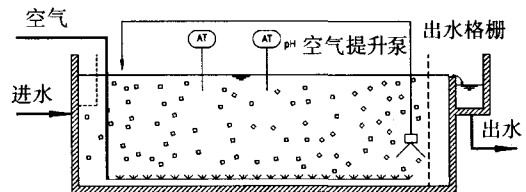


图 1 Linpor 原理示意

国内传统硝化工艺 NH₃ - N 容积负荷多在 0.03 ~ 0.05 kg NH₃ - N/(m³·d), 但出水 NH₃ - N 浓度高且不稳定, LINPOR 工艺与传统工艺相比可大幅减少池容, 提高 NH₃ - N 出水水质, 更好地满足污水回用的指标要求。

6 结语

综上所述, 无论是活性污泥硝化工艺还是生物膜硝化工艺, 硝化反应都受制于自养硝化菌与异养菌对溶解氧及空间的竞争。硝化菌的溶解氧半饱和和常数较高, 使之对溶解氧的竞争处于劣势, 而其生长速率较慢又使之对空间的竞争处于劣势, 通过保证硝化菌所需的较长的 SRT 值可以消除以上劣势。

浮动填料生物膜法可有效控制水流短路, 通过采用适当的填料形式及工艺操作条件, 可有效实现生物膜的更新, 处理系统运行稳定, 具有较强的抗冲击能力, 为石化行业污水的氨氮的去除提供很好的思路, 具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Metcalf & Eddy. Inc Wastewater Engineering Treatment and Reuse. 废水工程处理与回用. 第 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2004. 445, 447
- 2 C. P. Leslie Grady, Jr Glen T. Daigger, Herry C. Lim. 废水生物处理: 改编和扩充. 张锡辉, 刘勇弟译. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2003. 137
- 3 Bruce E. Rittmann Perry L. McCarty, 环境生物技术: 原理与应用. 北京: 清华大学出版社, 2002. 474, 484, 485