

第二届



中日水处理技术 国际研讨会论文集

中国水污染与废水资源化研究中心 编

2nd China-Japan International Symposium
on Water Treatment Technology Proceedings



中国环境科学出版社

编者的话

中国水污染与废水资源化研究中心（简称中国水中心）和日本国际协力事业团、日本造水促进中心联合组织召开的第二届中日水处理技术国际研讨会，历时10个多月的筹备工作，于1995年10月17日至20日在北京环保技术培训中心举行。来自日本、澳大利亚、泰国、印度尼西亚等国家的20多位代表，以及国内有关大专院校、科研院所和环保管理部门的80多位资深专家出席了会议。

大会共收到论文86篇，其中45篇在大会及分组会议上进行了宣读和交流，我们精选其中的40篇编入本论文集。其主要内容包括水资源及水环境管理，工业合理化用水，工业废水和城市污水的生物处理技术，膜分离、萃取分离、混凝、吸附、沉淀、过滤等水处理技术的诸多方面。其中不少工艺和方法颇具新意，实用性很强。我们愿意将本论文集推荐给广大的水处理界同行，深信它将对各位的学习、研究和实践工作，起到重要的参考和借鉴作用。

该论文集的组稿、统稿及编排工作主要由中国水中心国际合作部的陈利秋、李玉梅、张宏瑞同志完成，组稿过程得到了中国水中心有关领导、日方长期专家及研究开发部同事们的大力支持和协助。中国水中心中方专家组组长毛美洲先生对论文集的全部文稿进行了认真审阅和修改，在此一并表示谢忱。

由于时间仓促及编者水平所限，本书编纂中可能存在缺点和不足，恳请读者批评指正。

编 者

1996年3月18日

目 录

膜-生物反应器的研究和开发	戴日成 温东辉 刘国华 刘红 孟光辉 (1)
UASB 反应器处理污冷凝水的研究	杨学富 董银卯 颜晓冬 梁云洲 罗浩 (8)
三沟式交替运行氧化沟的生物除磷	姚建国 周律 (11)
接触氧化法处理间歇流粪便污水的数学模型	侯立安 (18)
合建池鼓风曝气技术	刘德君 江惠云 (23)
乙酸化与甲烷化过程研究	洪育才 (28)
饮用水处理工艺对水的生物稳定性的影响	胡江泳 张淑琪 王占生 (32)
饮用水处理工艺中生物预处理技术的应用研究	方振东 刘文君 顾军农 王占生 赵刚 (36)
洗毛废水处理工艺的研究进展及应用	苗鸿 方振东 戴日成 毛美洲 宫田义昭 (40)
活性污泥应用于洗毛废水处理的试验研究	赵琰 苗鸿 毛美洲 宫田义昭 (45)
两相 UASB 反应器厌氧处理洗毛废水的研究	刘国华 苗鸿 赵琰 汪春煊 宫田义昭 (50)
生物预处理对受有机物污染饮用水源中胶体 Zeta 电位的影响研究	刘文君 方振东 顾军农 张锡辉 贺北平 王占生 (57)
新型三维斜螺旋净水装置试验研究	胡海修 胡蓉 崔继平 王经文 王立民 谢金星 官克难 (62)
利用煮茧废水培养钝顶螺旋藻的初步研究	刘中仁 江伟铿 范玲南 张秋劲 魏东峰 (65)
难降解性工业废水的最佳处理工艺	胡洪营 黄霞 藤江幸一 (71)
一种高效廉价简便的污水再生处理方法	方志文 李玉斌 (77)
催化氧化法处理高浓度染料中间体废水的试验研究	温东辉 祝万鹏 (83)
气浮法处理洗毛废水中试验研究	顾军农 施志刚 刘文君 王栋 宫田义昭 (87)
炉渣吸附法处理印染废水系统选择控制研究	许大为 刘洪年 李国林 彭永臻 (92)
吸附印染废水饱和碳的再生技术研究	刘俊良 (96)
用膜法处理下水及上水	增田等 (104)
络合萃取法处理含酚废水技术——癸二酸生产中的含酚废水处理	杨义燕 党广悦 王陈 戴献元 (110)
用于印染废水处理的新型絮凝剂的研究	董银卯 徐理阮 何亚明 (116)

新型高效混凝剂 Rs 的适用性研究	吴为中 王占生 邢传宏 丘昌强	(120)
自调压纤维过滤器	曹曼	(124)
污水污泥低温热解的可行性研究	何品晶 邵立明 李国建	(127)
钙盐沉淀法处理含氟废水实验研究	朱天乐 张国正	(133)
印染废水循环利用研究	李国林 刘洪年 于颂明 王景春	(137)
木糖醇工业废水的综合利用及处理	新建龙	(141)
保定市化工二厂工业用水现状分析及合理化改造研究	张宏瑞 韩进轩 久保幸彦	(146)
中国水环境问题和废水处理技术开发——以草浆废水处理问题为主	久保田宏	(155)
日本工业废水处理设备现状	田中良弘	(160)
如何通过科技开发来保障我国小康型居住小区的供水质量和水环境质量	郭扬善	(164)
风景旅游区水环境现状及整治对策	周琪 顾国维 李文敏	(168)
我国城市化进程中的水环境问题研究	周琪 顾国维 陈栋 唐文伟	(172)
科学的节约用水管理程序	乔钟炜 霍跃江	(178)
北京市密云水库网箱养鱼环境价值和政策研究	胡广仁	(182)
饮用水长期贮存研究	周从直 梁恒国 官举德 孙国周 谢绍新 陆全球	(188)
水资源紧缺地区的水污染防治对策	叶垂烈 彭静容	(194)
洗毛废水中有机酸的高压液相色谱测定	张清波 馆和彦	(199)

CONTENT

Study on Membrane Biological Reactor	
..... Dai Richeng, Wen Donghui, Lui Guohua, Lui Hong, Mong Guanghui	(1)
Study on Treatment of Kraft Foul Condensates in Uasb Reactor	
..... Yang Xuefu, Dong Yinmao, Yan Xiaodong, Liang Yunzhou, Luo Hao	(8)
Phosphorous Removal in Triple Phased Isolation Ditch Without Anaerobic Tank	
..... Yao Jian guo, Zhou Lu	(11)
Mathematical Model of Intermittent Fecal Wastewater Treatment by Biocontact	
Oxidation Process	Hou Lian (18)
Jointly Constructor Tank's Blast Aeration Technology	Liu Dejun, Jiang Huiyun (23)
The Influence of Acetic Acid Content on Methanogenic Process	Hong Yucai (28)
The Effects of Treatment Processes on The Biological Stability in Drinking Water	
..... Hu Jiangyong, Zhang Shuqi, Wang Zhansheng	(32)
Study on The Application of Bio-Pretreatment Technique in Drinking Water	
Treatment	Fang Zhendong, Liu Wenjun, Gu Junnong, Wang Zhansheng, Zhao Gang (36)
The Research Progress and Application of Wool Scouring Effluent Treatment Process ...	
..... Miao Hong, Fang Zhendong, Dai Richeng, Mao Meizhou, Yoshiaki Miyata	(41)
The Experimental Study on The Activated Sludge Process for The Treatment Of wool	
Scouring Wastewater	Zhao Yan, Miao Hong, Mao Meizhou, Yoshiaki Miyata (45)
Study on Anaerobic Treatment of Wool Scouring Wastewater in a Two-Stage Uasb Reactor	
..... Liu Guohua, Miao Hong, Zhao Yan, Wang Chunhuan, Yoshiaki Miyata	(51)
Study on The Effect on Colloid Particulate Zeta Potential by Organic Matter and Biological	
Pretreatment in Water Resource	
... Liu Wenjun, Fang Zhendong, Gu Junnong, Zhang Xihui, He Beiping, Wang Zhansheng	(57)
Study on The New Three-Dimensional Oblique Helicoids Sedimentation Equipment	
... Hu Haixiu, Hu Rong, Cui Jiping, Wang jingwen, Wang Limin, Xie Jinxing, Guan Kenan	(62)
A Preliminary Study on Utilization of Silk Reeling Mill Cocoon Boiling Wastewater to Cultivate	
Spirulina Platensis	
..... Liu Zhongren, Jiang Weikeng, Fan Lingnan, Zhang Qiujin, Wei Dongfeng	(66)
Optimal Treatment Process of Refractory Industrial Wastewater	
..... Hu Hong ying, Huang Xia, Koichi Fujie	(71)
An Economic and Practical Process for Wastewater Renovation	
..... Fang Zhiweng, Li Yue	(78)
Study on The Catalytic Oxidation Technology of High Concentrated Dye Intermediate	
Wastewater	Wen Donghui, Zhu Wanpeng (83)

Study on The Treatment of The Wool Scouring Effluent by Air-Floation In Pilot Experiment	Gu Junnong, Shi Zhigang, Liu Wenjun, Wang Dong, Yoshiaki Miyata (88)
Study on The Selection and Control of Printing-dyeing Wastewater Treatment Using Boiler Slag Adsorption	Xu Dawei, Liu Hongnian, Li Guo lin, Peng Yongzhen (93)
Study on the Technique About Regeneration of The Saturation Activited Carbon Absorbing Printing and Dyeing Wastewater	Liu Junliang (97)
The Membrane Processes for Waste Water and Water Treatment ...	Hitoshi Masuda (104)
New Technique of The Treatment of Phenolic Waste Water by Complexation Extraction—Treatment of Phenolic Waste Water from Sebacic Acid Manufacture Process	Yang Yiyan, Dang Guangyue, Wang Chen, Dai Youyuan (111)
The Study of a New Flocculent Applied to Printing and Dyeing Waste Water	Dong Yinmao, Xu Liruan, He Yaming (116)
Study on Applicability of Inorganic Coagulant Rs	Wu Weizhong, Wang Zhansheng, Xing Chuanhong, Qui Changqiang (120)
Automatic Pressure-Regulating Fiber Filter	Cao Man (124)
The Feasibility Study of the Low-Temperature Pyrolysis Process about Sewage Sludge	He Pinjing, Shao Liming, Li Guojian (128)
Experimental Study of Fluoride Removal from Wastewater by Calcium Salts Precipitation	Zhu Tianle, Zhang Guozheng (133)
Study on Circulating Utilization Engineering of Printing-Dyeing Wastewater	Li Guolin, Liu Hongnia Yu Songming, Wang Jingchun (137)
Comprehensive Utilization and Treatment of Xylitol Industrial Wastewater	Jin Jianlong (142)
Study on Industrial Water Using Management	Zhang Hongrui, Han Jinxuan, Sachiniko Kubo (146)
Particularly Focused on the Problem of Waste Water Treatment for Strawpulp	Hiroshi kubota (155)
The Trend of Industrial Wastewater Treatment Plant in Japan ...	Yoshihiro Tanaka (160)
How to Ensure The Quality of Water Supply and Water Environment in Chinese Dwelling District by Science and Technology	Wu Yangshan (164)
Current Situation and Control Strategy for Water Environmental of Tourist Attraction in China	Zhou Qi, Gu Guowei, Li Wenming (168)
Study on Problems of Water Environment in the Process of Urbanization in China	Zhou Qi, Gu Guowei, Chen Dong, Tang Wenwei (172)
The Program of Scientific Water-saving Management	Qiao Zhongwei, Huo Yuejiang (178)
The Research of Environmental Value and Policy about Raising Fish in Net Boxes in Miyun Reservoir in Beijing	Hu Guangren (183)

Long-term Storage Investigation of Potable Water	
*** Zhou Congzhi, Liang Hengguo, Guan Jude, Sun Guozhou, Xie Shaoxin, Lu Quangu (188)	
Water Pollution Control Strategies for Areas with a Shortage of Water Sources	
..... Ye Chulie, Peng Jingrong (195)	
Determination of Organic Acid in Wool Scouring Effluent by High Speed Liquid Chromatography	
Zhang Qingbo, Kazuhiko Tate (199)	

膜-生物反应器的研究和开发

戴日成 温东辉 刘国华

(中国水污染与废水资源化研究中心, 北京 100085)

刘 红 孟光辉

(北京市节水办公室, 北京 100034)

摘 要

膜-生物反应器是一种新型的水处理技术。本文即是以这种技术为目标, 采用超滤和生物接触氧化两种工艺相结合, 以生活污水为处理对象, 系统地研究了这类膜-生物反应器的运行特点以及反冲洗和化学清洗的特征条件和效果, 并从经济分析角度, 探讨了这种水处理技术在我国推广应用的可行性和前景。

关键词: 膜-生物反应器 超滤 生物接触氧化 生活污水处理

STUDY ON MEMBRANE BIOLOGICAL REACTOR

Dai Richeng, Wen Donghui, Lui Guohua

(China Research Center for Water Pollution & Water Reuse, Beijing 100085)

Lui Hong, Mong Guanghui

(Beijing Municipal Water Conservation Office, Beijing, 100034)

ABSTRACT

Membrane biological reactor is a new kind of wastewater treatment technology. In this study, the combined process of UF and biological contacting oxidation had been used to treat sewage. The running characteristics and back washing and chemical washing condition of this kind of reactor were studied systematically. By the more, the possibility and prospect of application of this technology in China was searched by the method of economical analysis.

Key words: membrane biological reactor UF biological contacting oxidation sewage treatment

1. 前 言

随着现代社会、经济的发展以及人口的增涨, 人们对水的需求量日益增加, 而世界范围的水资源紧张、水环境恶化的局面也不断扩大, 水的危机已成为许多国家面临的严峻难题。为了解决这一危机, 环境保护工作者积极地探索高效而经济的水处理新技术, 膜生物处理技术就是其中一项新技术, 目前已受到各国水处理界的关注。

膜生物处理技术是将膜分离技术与废水生物处理技术组合而成的新系统, 具有以下

几个特点：(1) 能高效地进行固液分离，将废水中的悬浮物质、胶体物质、生物单元流失的微生物菌群与已净化的水分离开。分离工艺简单，占地面积小，出水水质好，一般不须经三级处理即可回用。(2) 可使生物单元内生物量维持在高浓度，使体积负荷大大提高；同时膜分离的高效性使生物单元水力停留时间可大大缩短，生物反应器的占地面积相应减小。因此，膜生物处理技术具有设施紧凑、占地少、有机物分解率高、污泥产量低、出水水质好等优点。但是在目前，该技术也存在一些不足之处，例如：初期设备投资高，运转费用较高，膜易堵塞等问题。

本研究将超滤和生物接触氧化两种工艺相结合，以生活污水为处理对象，系统地研究了这种膜生物反应器的运行特点以及膜再生条件与效果，并探讨了这种水处理技术在我国推广的前景。

2. 试验材料与方法

2.1 试验用水：

试验选择了有代表性的小区生活污水为处理对象，水质情况列于表 1。

表 1 试验用水水质一览表

项 目	数 值	项 目	数 值
COD _{Cr} (mg/L)	140~160	总氮 (mg/L)	20~40
BOD ₅ (mg/L)	25~50	总磷 (mg/L)	2~5
SS (mg/L)	20~40	色度 (度)	30
油脂 (mg/L)	3~10	油度 (度)	30
阴离子洗涤剂 (mg/L)	2~5	温度 (度)	25~29
pH	6.8~8.2	细菌总数(万个/ml)	250

2.2 生物单元：

生物单元设计为三室折流式接触氧化槽，有效容积 27L。槽内装填弹性立体填料，该填料具有挂膜迅速、不粘团结团，生物膜新陈代谢快等特点。

2.3 超滤单元

超滤单元中选用了国产化的聚砜 (PS) 膜和聚丙烯腈 (PAN) 膜，这两种膜的主要特性见表 2。膜组件类型为中空纤维型。

表 2 试验用膜特性

	PS 膜	PAN 膜
膜面积 (m ²)	1.1	0.074
工作压力范围 (fkg/cm ²)	0~3	0~2.5
截留分子量	30000	50000
通过方式	外压式	内压式
主要特点	耐酸碱腐蚀，耐热，不易水解，寿命长，亲水性差，水通量不高	与蛋白质亲和力差，不易堵塞，易于保存，水通量高，强度差

2.4 试验方法

试验的工艺流程见图 1

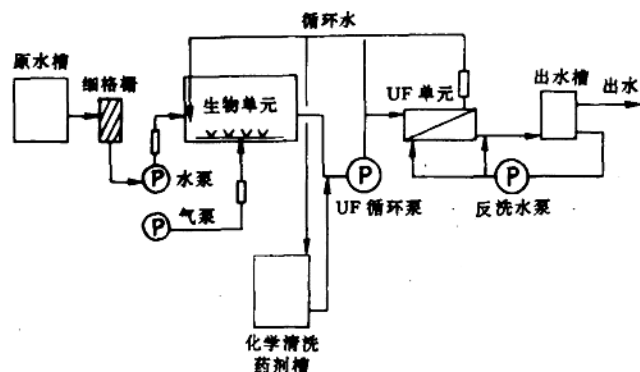


图1 试验的工艺流程

生活污水通过进水泵由调节槽进入生物接触氧化槽,空气由气泵进入接触氧化槽,经过好氧反应后的出水由超滤循环泵进入膜单元,其透过水进入出水槽,而浓缩循环液则返回生物单元;反冲洗时,关闭超滤循环泵,启动反冲洗泵;使用系统出水作为反冲洗用水,循环水返回出水槽,而洗出水则进入生物反应器。此外,膜还进行了化学清洗试验。

3. 试验结果与分析

3.1 试验工艺参数的确定

试验的生物单元确定了以下几项主要工艺参数:

进水量: $\sim 10\text{L/h}$

停留时间: $1\sim 2\text{h}$

气水比: $10\sim 20:1$

对于膜单元,由于没有经验可依,需要通过试验确定运转工艺参数:

(1) 稳定运行周期:

超滤单元运行中,膜表面由于浓差极化而形成一个凝胶层,使膜的通透性下降,其滤出速率随时间的衰减情况,与膜组件的水力特性、废水的性质和膜的特性有关。当超滤进行一段时间后,就需要进行反冲洗以破坏凝胶层,这段时间即为反冲洗周期。

对于聚砜膜,当运行压力 $f_1\text{kg/cm}^2$,循环水量 $3\sim 3.5\text{L/min}$,反冲洗间隔 60min ,反冲 30s ,冲洗压力 $f_2\text{kg/cm}^2$,流量为 0.6L/min 时,膜透水量随时间的变化如图2所示:

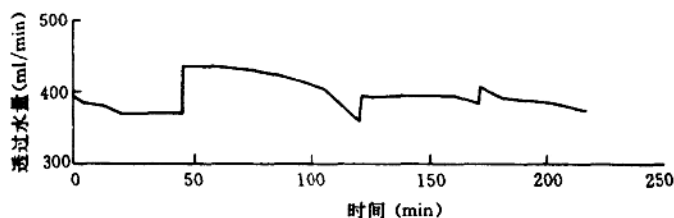


图2 连续运转240min,间隔60min反冲洗30s透水量与时间关系曲线

对于聚丙烯腈膜,当运行压力 f 为 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$;循环水量 $1.5\text{L}/\text{min}$;反冲压力 f : $2\text{kg}/\text{cm}^2$;反冲洗流量: $0.7\text{L}/\text{min}$;反冲间隔 15min ,冲洗 30s 。膜透水量随时间的变化如图3所示:

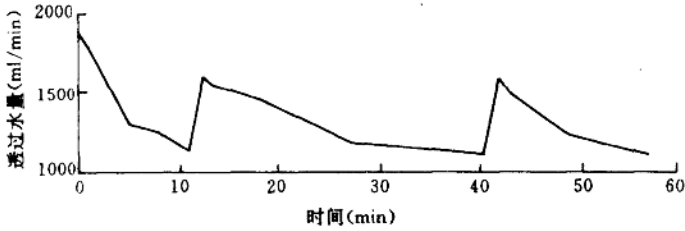


图3 连续运转60min,间隔15min反冲洗30s透水量与时间关系曲线

从以上结果可以看出:PS膜出水稳定性好,反冲洗间隔长,反冲后膜的通水量恢复较好;PAN膜虽然透水量较大,但膜堵塞较快,使得反冲间隔时间短,频繁的反冲也将对膜的寿命产生较大影响。

由此,确定PS膜间隔 50min 反冲一次,每次 30s ;PAN膜间隔 30min 反冲一次,每次 30s 。

(2) 膜面流速:

膜面循环流速的大小影响膜表面凝胶层的厚度,由此影响膜的透水速率。一般膜透水速率随膜面流速的增加而增加,但提高膜面流速意味着能耗增加。将投入单位功率获得的膜透过速率定义为能量效率,其与膜面循环流速的关系见图4所示,可见存在一最大能量效率值,所对应的膜面流速即为最佳膜面流速。图4中表明,最佳膜面流速范围为: $1.0\sim 1.5\text{m}/\text{s}$ 。

(3) 膜面操作压力:

超滤膜透水速率与操作压力的关系决定于膜的边界层性质。当操作压力较小时,膜透水速率与压力成正比,但当压力高于一定值后,透水速率的增加速率降低,这说明膜的过滤阻力随压力升高而增大,分析其原因,可能是膜表面的凝胶层在高压下变得更加密实导致过滤阻力增加,同时也增加了膜清洗难度。从能耗角度看,操作压力应存在一最佳范围使能量效率最高。

通过试验,推荐使用工作压力 $0.08\sim 0.15\text{MPa}$ 之间最合适。

(4) 温度

提高水温可以减小处理废水的粘度,从而增加传质效率,提高透水通量。试验也表明:随着温度的升高,膜透水速率成正比增加。因此,在条件许可的情况下,适当增加温度有利于提高膜分离效率。

3.2 试验运转结果与分析:

(1) 对COD和 BOD_5 的去除情况

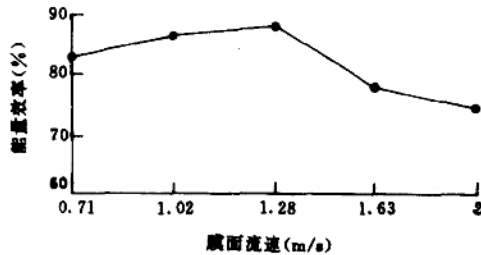


图4 UF膜面流速与能量效率的关系

图 5 是 6 月 9 日~9 月 9 日, 试验期间膜-生物反应器对 COD 的去除情况

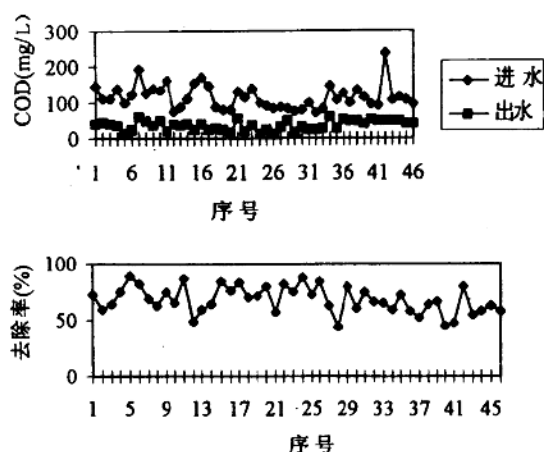


图 5 膜-生物反应器运转试验对 COD 的去除情况

从图中可以看出, 原水水质变化较大, COD 在 72.96~235.47mg/L 范围, 经膜生物反应器处理后出水 COD 在 10.65—60mg/L 范围, COD 去除率在 45%~89%内波动, 平均去除率为 69%。

图 6 是膜-生物反应器对 BOD₅ 的去除情况

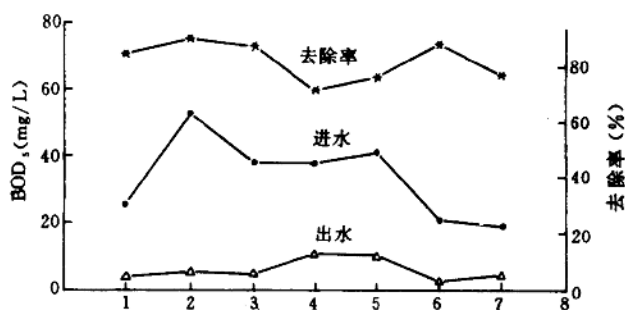


图 6 膜-生物反应器对 BOD₅ 的去除

分析结果表明, 原水 BOD₅ 为 18.5~52.77mg/L, 处理后出水 BOD₅ 为 2.4~10.65mg/L, 去除率为 72%~90%, 平均去除效率为 82.3%。

(2) 对 SS 的去除情况

试验中发现, 大多数情况下膜-生物反应器的出水 SS 测不出来, 接近于 0, 只有当原水 SS 较高时, 才有少量很微小的颗粒透过超滤膜。表 3 为试验期间出水测出 SS 的一些数据。

可见膜-生物反应器对 SS 去除非常有效, 在原水 SS 较高时, 去除率也可达 95%以上。

表 3 膜生物反应器对 SS 的去除情况

进水 SS (mg/L)	出水 SS (mg/L)	去除效率 (%)
32	1.0	97
18	0.5	97
28	0.1	99
88	3.5	96
16	0.6	96
42	2.0	95
平均 37	1.3	97

(3) 对油份的去除

生活污水中含有一定的油脂,属于高分子难降解的有机物。图 7 是膜-生物反应器对油分的去除效果。从图中可以看出,原水油分浓度也有一定的变化,在 2.0~35mg/L 范围,出水油分为 0~5mg/L,去除效果为 58%~100%,平均去除率可达 87%,油分去除是生物接触氧化与超滤膜分离的综合作用效果。

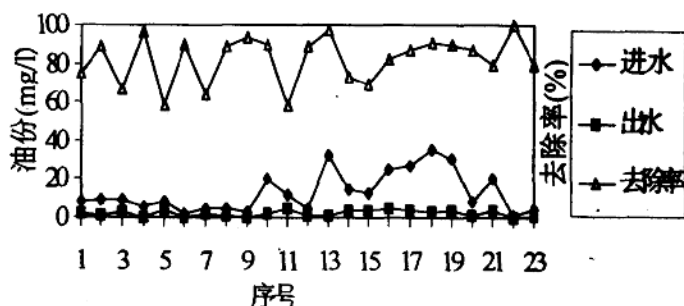


图 7 膜-生物反应器对油分的去除

(4) 对洗涤剂的去除情况

小区生活污水中还含有较高浓度的洗涤剂,也是难降解的有机物,对环境造成污染。图 8 是膜-生物反应器对洗涤剂的去除效果。

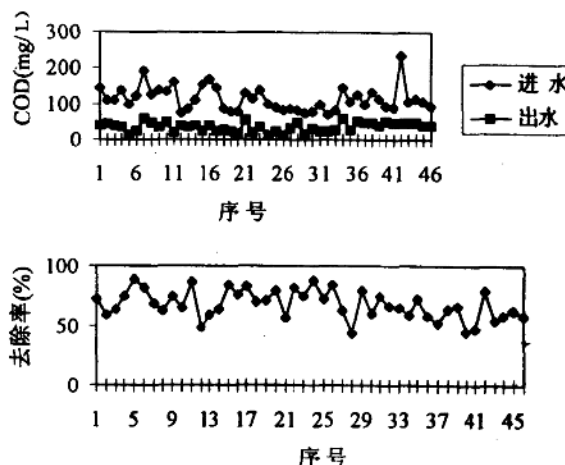


图 8 膜-生物反应器对洗涤剂的去除

试验结果表明,膜-生物反应器对洗涤剂有良好的去除效果,在原油洗涤剂浓度为1~3.5mg/L时,出水洗涤剂浓度只有0.11~0.9mg/L,去除率为59%~96%,平均去除率为82%。

(5) 对氨氮的去除情况

对氨氮的去除效果列于表4中。结果表明,膜生物反应器对氨氮有约65%的去除效果,当进水氨氮为30~50mg/L时,出水氨氮为10~20mg/L,去除率为61%~70%。

表4 膜生物反应器对氨氮的去除

序号	进水氨氮 (mg/L)	出水氨氮 (mg/L)	去除率 (%)
1	48.4	17.4	64
2	53.4	20.5	62
3	42.2	16.6	61
4	46.3	13.7	70
5	38.1	11.5	70
平均	45.8	16.0	65

综合上述试验结果,膜-生物反应器在原油波动较大的前提下,可去除COD69%;TOC75%;BOD₅80%;SS95%以上;油分85%;洗涤剂80%;氨氮60%,说明该工艺运转效果良好,出水水质良好,不仅达到排放标准,而且可以考虑回用,回用于小区绿化、洗车等方面。

3.3 超滤膜的清洗

超滤膜的通透量随运行时间不断下降,反冲只是减缓这一下降过程,并迅速恢复大部分通透能力;一般超滤膜运行几天后,要考虑化学清洗。

本试验中对超滤膜的清洗方法、药液配比、清洗条件等作了探索。

4. 结语

膜-生物反应器在我国还处于研究阶段,没有应用于实际的污水处理工程中,但是这一高新技术已显示出传统工艺不可比拟的优势,工艺更加紧凑简捷、可以实现自动控制、出水水质更好;但由于技术含量高、电耗高等问题,目前应用于大型污水处理厂有相当的难度,但可以在小型污水处理站、宾馆、写字楼的中水处理、工厂车间废水处理等场合推广使用,同时可对某些传统工艺的沉淀、过滤单元作技术改造。随着我国经济的发展,膜-生物反应器将逐渐被人们接受和使用,也必将对我国环境保护与水资源再生产生巨大的影响。

UASB 反应器处理污冷凝水研究

杨学富 董银卯 颜晓冬 梁云洲

(北京轻工学院, 北京 100037)

罗 浩 (中国人民解放军环境科学研究中心, 北京 102205)

摘 要

通过静态实验评价了北京某硫酸盐纸浆厂污冷凝水的可厌氧降解性, 并发现了此废水中有机物降解的动力学规律。在 17L 的 UASB 反应器内对此废水进行了动态厌氧处理研究, 185 天的运行处理结果表明, COD 去除率为 75%~85%, 产气率 (甲烷标志) 为 0.18~0.23L/g·COD, 在反应器运行 71 天时, UASB 反应器内开始出现了颗粒状污泥。

关键词: UASB 反应器 污冷凝水 硫酸盐纸浆

Study on Treatment of Kraft Foul Condensates in Uasb Reactor

Yang Xuefu Dong Yinmao Yan Xiaodong Liang Yunzhou

(Beijing Institute of Light Industry, Beijing 100037)

Luo Hao (Environmental Science Research Center of PLA, Beijing 102205)

This paper deals with the laboratory studies of the anaerobic treatment of kraft foul condensates from a paper & pulp mill in Beijing. The biodegradability and anaerobic toxicity of the foul condensates are determined by batch bioassay. The feasibility of anaerobic treatment of the kraft foul condensates and its process kinetic are discussed by batch-scale experiment. The results show that the kraft foul condensates can be degraded easily and there is no obvious toxicity.

An UASB reactor is used to treat the kraft foul condensates. The volumetric load can come up to 10g COD/L·d. COD removal rate is about 75%~85%, specific CH₄ production is 0.18~0.24L/g COD add., and the granulation of sludge is found in the reactor.

Key words: UASB reactor kraft foul condensates.

1. 前言

对硫酸盐纸浆厂污冷凝水往往采取回用与处理相结合的措施, 即把污染程度较低和温度较高的蒸发器冷凝水用于洗涤未漂浆或用于苛化工序, 把污染严重的蒸发器冷凝水与蒸煮锅喷放蒸汽的冷凝水进行处理。

国外从 70 年代初才重视对污冷凝水处理的研究, 继而出现了一些处理装置。处理方法中采用较多的是汽提法, 按所用介质的不同又分为空气汽提法与蒸汽汽提法。前者设

备简单,基建费用低,动力消耗少,硫化物去除率90%,但 BOD_5 去除率仅为10%~20%,且不能回收松节油,故蒸汽汽提法得到了广泛的应用。如日本与北美的一些工厂先后建起了蒸汽汽提装置,不仅可去除95%的硫化物与60%~85%的其它有机物,并将这些污染物浓缩到可燃烧的浓度,还可回收部分松节油,但其耗能高,设备复杂,汽提塔常因纤维堆积造成堵塞;污冷凝水易起泡,给操作带来困难。

近年来,北欧及日本等国家开始探索用厌氧消化法处理污冷凝水的新途径。J. Norman^[1]等应用厌氧滤池及厌氧膨胀床处理硫酸盐浆厂污冷凝水取得了一定的效果,但容积负荷COD仅为0.12~0.32g/L·d; A. A. Cocci^[2]等应用了先厌氧消化后汽提的二步法,处理含有较多有机物与硫化物的污冷凝水,连续9个月的实践表明,厌氧滤池效果不够稳定,在加酵母情况下COD去除率才达到70%~80%,不加酵母时仅达40%; M. M. Benjamin^[3]等用厌氧-好氧法处理污冷凝水,采用没有三相分离器的升流式厌氧污泥床反应器,污泥在反应器外部的沉淀池中沉降,厌氧阶段的COD去除率只有50%上下。

本研究中,首先对北京某硫酸盐纸浆厂污冷凝水的可厌氧性进行了静态实验评价,并探索其厌氧降解动力学规律,然后通过长时间的运行实验考察了在标准UASB反应器中处理此污冷凝水的可行性。

2. 实验与结果

2.1 主要材料及药品:①污冷凝水:取自北京某硫酸盐制浆厂,pH:8.9,碱度:800~2000mg/L(以 $CaCO_3$ 计),COD:1000~2000mg/L,醇类:200~1000mg/L,酚类:1~15mg/L,VFA:450~600mg/L,K-N:40~100mg/L,T-P:0.6~2mg/L。②污泥:取自天津某水处理厂,经淘洗与离心脱水,VSS:12.5mg/L。③ $(NH_4)_2CO_3$ 、 Na_2HPO_4 、 $2H_2O$ 及NaAc均为化学纯药品,使用前用蒸馏水配成水溶液。

2.2 实验方法与结果:

2.2.1 厌氧降解性及毒性研究

向5个有效容积为120mL的锥形反应瓶内,分别投入0(空白)、20、40、60、80mL的污冷凝水及相同量的NaAc(相当于 CH_4 的理论产量为25mL的量);并加入不同量的 Na_2HPO_4 ,使各瓶内的COD:N:P=350:5:1。用19mL污泥为各反应瓶接种。再向各瓶加入不同量的蒸馏水,使它们的反应混合物体积均为100mL。盖紧瓶塞,由塞上的玻璃管所接的软管使反应瓶与装有0.5M NaOH的史氏管相通。将反应瓶置于 $39\pm1^\circ C$ 的振荡水浴上。厌氧反应产生的气体经史氏管内NaOH吸收后,进入了此管上部计量空间内,随时可读出产气(CH_4)量。24h实验结果表明,各瓶的净产气量(即投加污冷凝水的反应瓶的产气量与空白瓶的产气量之差)分别为3.1、6.0、9.4、12.8mL。可见净产气量与反应瓶内所加污冷凝水量(20、40、60及80mL)近似于成正比。而且与空白瓶比较,各反应瓶产气均无滞后现象。由上述结果可以认为所用的污冷凝水对污泥没有毒性作用,否则,加入污冷凝水越多,进入反应器的毒物越多,产气量通常不会成比例递增。这表明所用污冷凝水有很好的厌氧降解性。

2.2.2 动力学研究

在有效容积为5L的反应瓶内,加入污泥及污冷凝水各2.5L,VSS为5.9g/L,置于 $39^\circ C\pm1^\circ C$ 恒温水浴内,振荡反应瓶,使物料处于完全混合状态,进行厌氧反应,每4h取

样分析 COD 浓度。实验结果如下表 1，表中 S_0 与 S_t 分别表示反应瓶内初始 COD 浓度与 t 时刻的 COD 浓度。

表 1 COD 随时间的变化

$t(h)$	0	4	8	12	16	20	24
$S_t(COD)(mg/L)$	1854.0	947.0	634.5	476.7	383.9	321.5	238.4
$(COD)(S_0-S_t)/t$ ($mg/(L \cdot h)$)		226.8	152.4	114.8	91.9	76.6	67.3

将上表 1 中的 S_0 、 S_t 及 t 数据，按基于 Monod 方程推导出的完全混合式曝气池中基质好氧降解速率方程式^[4]：

$$(S_0-S_t) / t=K_mS_t$$

作线性回归。结果得到： $K_m=0.24h^{-1}$ ，相关系数为 0.98。这表明在本研究系统中，污冷凝水中有有机物厌氧降解平均速率，即 $(S_0-S_t) / t$ ，与水中有机物浓度成正比。即与完全混合式曝气池中基质好氧降解动力学规律相同。也表明此污冷凝水中没有不可厌氧降解的有机物。

2.2.3 UASB 反应器中的厌氧处理研究

有机玻璃制成的 UASB 反应器，高 1.7m，直径 0.1m，有效容积 17.0L，置于保温箱内，污冷凝水由蠕动泵经过置于 45℃±1℃ 恒温水浴中的不锈钢蛇管打入 UASB 中，维持反应温度为 39℃±1℃，水中加入营养盐，保持 COD：N：P=350：5：1。由 UASB 反应器进水与出水的 COD 分析数据计算出 COD 去除率及容积负荷，由湿式流量计记录累计产气量。表 2 给出了在 185 天的连续实验中不同负荷下的一些典型实验结果。

表 2 UASB 反应器连续运行中的典型数据

容积负荷 COD($g/(L \cdot d)$)	1.21	1.8	3.2	4.5	10.0
COD 去除率(%)	85	80	79.2	75	72
产气率(标态)($ml/g(COD)$)	0.24	0.22	0.19	0.17	0.158

实验结果表明，当容积负荷 $COD \leq 4.5g/(L \cdot d)$ 时，COD 去除率为 75%~85%，在运行的最后一周，容积负荷增加到 $COD 10g/(L \cdot d)$ ，COD 去除率下降幅度较大，其原因可能是：①由于容积负荷增加，停留时间下降幅度较大，使有机物与微生物来不及充分接触；②由于在较短的时间内负荷增加较大，微生物不能适应环境的急骤变化，使其代谢功能受到一定程度的抑制。在 UASB 反应器运行 71d 时，污泥床中出现了颗粒污泥，而且随着运行时间的增长，污泥颗粒化程度在增加，污泥指数由运行初期的 68 下降到 38 以下，表明污泥沉降性能越来越好。污泥颗粒化大大改善了三相分离器的分离效果，在颗粒污泥内可能形成较为密实的生物膜，保护甲烷菌使其不易流失，从而使反应器运行变得更稳定。

目前对厌氧消化过程中颗粒污泥形成机理及影响因素尚不十分清楚。但是，与相似条件下的石灰草浆废液厌氧消化处理相比，似乎废水水质是决定能否形成颗粒污泥的一个至关重要的因素。污冷凝水中有有机物容易降解，悬浮物含量很少，在 UASB 反应器中厌氧处理，容易出现颗粒污泥；石灰草浆废液中含有较多的纤维素等不易降解的有机物，且悬浮物含量较多，因此在 UASB 反应器中处理此废水时，没有颗粒污泥出现。