



A/O-MBBR 技术提升煤化工废水处理效果的研究

贺 飞¹, 朱德汉¹, 李 成¹, 方 辉²

(1. 国能新疆化工有限公司, 新疆乌鲁木齐 831404;

2. 上海易湃富得环保科技有限公司, 上海 200082)

[摘要] 煤化工废水成分复杂、污染物含量高、危害大、处理难度高, 寻求高效稳定、成本低廉的煤化工废水处理工艺已经成为我国煤化工产业发展的迫切需求。选取新疆某煤化工厂调节池废水为处理对象, 通过厌氧好氧工艺(A/O)和移动床式生物膜反应器(MBBR)相耦合的水处理技术进行提升煤化工废水处理效能的研究, 研究过程中重点考察了 2 种不同的 MBBR 填料对废水中污染物的处理效果。中试实验结果表明: 2 种不同的填料在 COD 去除率方面效果相当; 采用填料 II 的耦合工艺的硝化与反硝化能力更强, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 TN 均优于采用填料 I 工艺的出水指标; 在 TP 去除方面, 采用填料 I 对系统的优化效果优于采用填料 II 的效果; A/O-MBBR 耦合工艺整体运行稳定, 有一定的抗 COD 冲击负荷能力, 具有实际应用潜力。

[关键词] 煤化工; 厌氧好氧工艺; 移动床式生物膜反应器; 填料

[中图分类号] X784 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)11-0162-07

Improving the treatment effect of coal chemical wastewater by A/O-MBBR technology

HE Fei¹, ZHU Dehan¹, LI Cheng¹, FANG hui²

(1. CNH Energy Xinjiang Chemical Co., Ltd., Urumchi 831404, China;

2. Shanghai Espac Fortune Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract: Coal chemical wastewater has the characteristics of complex composition, high pollutant content, great harm, and high treatment difficulty. It has become an urgent demand for the development of China's coal chemical industry to seek efficient, stable, and low-cost coal chemical wastewater treatment process. Taking the wastewater from the regulating tank of a coal chemical plant in Xinjiang as the treatment object, the study on improving the treatment efficiency of coal chemical wastewater was carried out by means of Anaerobic/Oxic process (A/O) and Moving-Bed Biofilm Reactor (MBBR) coupled water treatment technology. In the study, the treatment effects of two different MBBR fillers on the pollutants in the wastewater were mainly investigated. The pilot experiment results showed that the two different fillers had similar effects in COD removal rate. The filler II showed better performance in nitrification and denitrification capacity. The TP removal effect of filler I was better than that of filler II. Moreover, the A/O-MBBR coupling process operated stably, and had certain anti COD impact load capacity, which made it had practical application potential.

Key words: coal chemistry; Anaerobic/Oxic process; Moving-Bed Biofilm Reactor; filler

煤化工废水一般是指在煤化工生产工艺过程中产生的工业废水, 主要包括煤炭焦化、煤气净化和化工产品回收精制过程中产生的废水^[1]。煤化工废水产量大, 所含污染物成分复杂、浓度高、危害大。煤化工废水中污染物主要包括酚类、杂环类、芳烃类有机物、氨氮和磷化物等^[2]。寻求高效稳定、成本低廉的煤化工废水

处理工艺已经成为我国煤化工产业发展的迫切需求。

移动床式生物膜反应器(Moving-bed Biofilm Reactor, MBBR)是一种结合了生物膜法和活性污泥法的新型生物流化床水处理反应单元^[3-5], 其基本原理是在悬浮填料上生长生物膜, 利用悬浮填料在反应池中的流动使生物膜与水中污染物充分接触, 从而

实现对废水的生化处理^[6-7]。MBBR克服了固定床反应器需要定期反冲洗、流化床反应器需要使载体流化、淹没式生物滤池需清洗滤料和更换曝气器等这些复杂操作的不足,而且保留了传统生物膜法抗冲击负荷能力强、污泥产量少、泥龄长的优点^[8-9],同时,与活性污泥法相比,MBBR的污泥龄较长,所以硝化细菌的量较多,脱氮效果也更好,因此受到了研究者的广泛重视并得到了迅速发展。

MBBR工艺具有基建简单、操作方便、有机物去除效率高、脱氮除磷能力强等优点,非常适合有机污水和工业废水的深度处理^[10-11]。S. N. H. ABUBAKAR等^[12]采用黑色塑料介质(BPM)和六滤器(HEX)2种类型的生物膜载体作为MBBR填料,用于处理棕榈油厂废水(POME),考察了不同填料配比与不同保留时间对POME中COD和氨氮的去除效果,结果表明,COD和氨氮的去除率随保留时间的增加而增加,但不同填料配比变化对其影响不大。实验还比较了2种载体的细菌数量,结果表明,在填料填充率为50%,保留时间为72 h条件下,采用HEX作为生物膜载体时系统的表现优于BPM作为载体时系统的表现。王雪欣等^[13]构建了两点进水三段A/O-MBBR系统,将该系统用于处理城镇生活污水,结果表明在最佳条件下该系统对COD、氨氮及总无机氮的去除率分别高达78.6%、99.51%、82.49%,出水指标均稳定在较低水平,表明该系统可实现对有机物与含氮污染物的高效去除。

MBBR的优点使其具有处理煤化工废水的应用潜力,但是目前鲜有这方面的研究报道。基于此,本研究选取了新疆某煤化工工厂调节池废水为处理对象,通过厌氧好氧(Anaerobic/Oxic, A/O)和MBBR相耦合提升对煤化工废水的处理效能。通过中试实验,在工艺流程中使用2种不同的MBBR填料,探究A/O-MBBR耦合工艺对该种煤化工废水中COD、TP、TN和NH₃-N的去除效果,并考察冲击负荷对该工艺系统稳定性的影响。

1 材料与方法

1.1 废水来源及水质状况

研究选取的废水来源于新疆某煤化工工厂的综合调节池。气化废水、甲醇制烯烃(Methanol to olefins, MTO)废水、生活污水、低浓度废水、事故罐回炼废水(火炬凝液、酸性火炬凝液)和甲醇废水这6种废水在综合废水罐中进行均质混合,所得综合废水COD、BOD₅、TN、NH₃-N、TP分别为(1 000~1 200)、

(500~600)、(100~200)、(20~120)、(1~15) mg/L,水质有一定波动性,特别是NH₃-N与TP波动较大。

1.2 A/O-MBBR工艺中试系统

图1示意了研究所采用的A/O-MBBR工艺中试系统。如图1所示,原系统处理工艺为A/O系统,设计参数为:缺氧池停留时间25 h,单个池容6 666 m³;好氧池停留时间50 h,单个池容为13 333 m³;采用旋流曝气。本研究中试系统由缺氧池、好氧池、沉淀池组成,其工艺参数与该厂原有生化池相同,不同之处在于中试系统好氧池中增加了MBBR填料装置。实验时,将原有调节池废水以1 m³/h的流量引入含有填料的MBBR一体化实验装置,在MBBR填料的作用下进行加强生化反应,MBBR填料通过网格等固定为好氧池中,避免对底部旋流曝气器产生影响,同时备用穿孔曝气。出水与二沉池的污泥排放至就近的污水井。

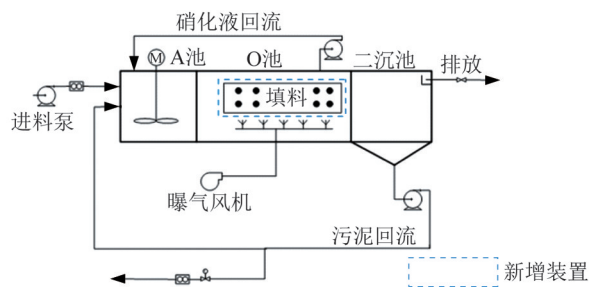


图1 A/O-MBBR工艺中试系统

Fig. 1 Pilot system of A/O-MBBR process

1.3 MBBR填料

研究选取了2种MBBR填料,如图2所示,分别记为填料I和填料II。2种MBBR填料主要成分均为无毒的高密度聚乙烯(HDPE),其中掺杂了一些含亲水基团的物质。填料直径均为25 mm,密度均为0.94~0.97 g/cm³,稍低于水的密度,具有良好的悬浮性。填料I厚度为4 mm,比表面积>800 m²/m³,堆积数为337 500 m⁻³;填料II厚度为10 mm,比表面积>500 m²/m³,堆积数为135 000 m⁻³。

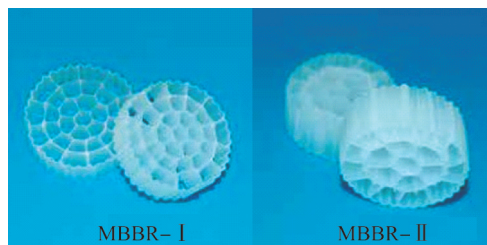


图2 MBBR填料

Fig. 2 Photos of two kinds of MBBR fillers

1.4 实验方法

1.4.1 不加 MBBR 填料的 A/O 工艺中试实验

本研究的中试系统是根据该煤化工企业原有水处理系统的参数进行设计的。为考察该中试系统和原有系统的运行效果差异,首先进行了中试系统不加 MBBR 填料的 A/O 工艺实验,即在不投加 MBBR 填料的情况下,调整溶解氧(DO)、pH、混合液悬浮固体浓度(MLSS)等重要指标与原有系统相当,检测进水、原有系统二沉池出水和本中试系统出水 COD、TP、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。原有系统和中试系统连续运行 30 d,取样时间为每天上午 10 点。

1.4.2 A/O-MBBR 工艺中试实验

中试系统的启动过程主要分为投料、挂膜、驯化 3 个阶段:(1)投料。将原调节池废水泵入中试系统,待好氧池液位达到设计值,投加 30% 的填料 I/填料 II;(2)挂膜。挂膜分为静态培养法和动态培养法,反应初始以静态培养为主,通过静置与曝气的方式,重复操作,大约 1 周后填料挂上生物膜,随后进行动态培养,调整进水量,控制好 DO,再经约 1 周后,进水量达到设计值;(3)运行。驯化挂膜成功后,调整 DO、pH、MLSS 等重要

指标与原有系统相当,持续运行 30 d,与此同时原有系统仍持续运行,同时检测进水、原有系统二沉池的出水和本中试系统二沉池出水 COD、TP、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。取样时间为每天上午 10 点。

1.4.3 冲击负荷实验

通过将甲醇废水与原调节池废水混合提高中试系统进水 COD 至 1 500 mg/L 左右与 2 000 mg/L 左右,在添加填料 II 的运行状态下,分别运行 15 d,检测出水 COD、TP、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。

1.5 测试分析方法

采用哈希消解仪(Hach DBR200)对水样进行处理,之后采用哈希分光光度计(Hach DR3900)进行 COD、TP、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的检测。采用杭州齐威的便携式 pH 计(pHB-4)和便携式 DO 仪(JBP-608A)分别对水样 pH 和 DO 进行检测。采用无锡迪纳森的便携式悬浮物污泥浓度仪(DNS-1200SC)对污泥 MLSS 进行检测。

2 结果与讨论

2.1 不加 MBBR 填料的 A/O 工艺处理效果

图3展示的是不加 MBBR 填料的 A/O 工艺对废水 COD、TP、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理效果。

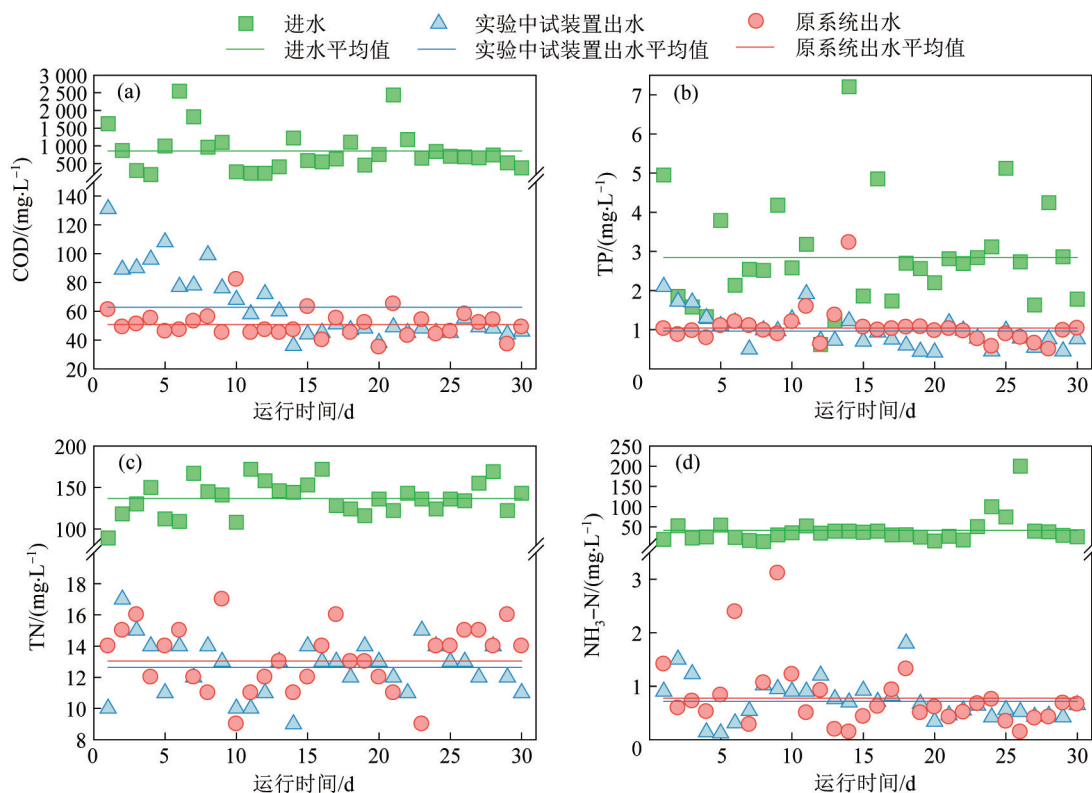


图3 不加 MBBR 填料的 A/O 工艺对废水的处理效果

Fig. 3 Effect of A/O process without MBBR filler on wastewater treatment

如图3(a)所示,在不加MBBR填料时,进水COD波动较大,为190~2 550 mg/L,平均854 mg/L,中试系统出水COD从初期的61 mg/L随运行时间延长而下降至47 mg/L后保持稳定,考察期间COD平均去除率为92.6%,而原系统同期出水COD平均为50 mg/L, COD去除率94.1%;图3(b)中进水TP为0.6~7.2 mg/L,平均2.8 mg/L,中试系统出水TP平均为0.96 mg/L,TP去除率为66.1%,同期原系统出水TP平均为1.04 mg/L,TP去除率为63.3%;图3(c)中,进水TN为89~172 mg/L,平均136 mg/L,中试系统出水TN平均为12.6 mg/L, TN去除率为91.1%,同期原系统出水TN平均为13.0 mg/L, TN去除率为90.8%;

图3(d)中进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为13.5~199.8 mg/L,平均41.0 mg/L,中试系统出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均为0.72 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为98.4%,同期原系统出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均为0.77 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率98.1%。

无论从出水水质浓度指标,还是从去除率来说,不添加填料时中试系统的出水水质均与原系统相当,因此后续的MBBR填料试验将采用中试系统二沉池出水与原系统二沉池出水进行水质的实时对比分析。

2.2 采用填料I的A/O-MBBR耦合工艺的处理效果

图4展示了采用填料I的A/O-MBBR耦合工艺

对COD、TP、TN和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理效果。

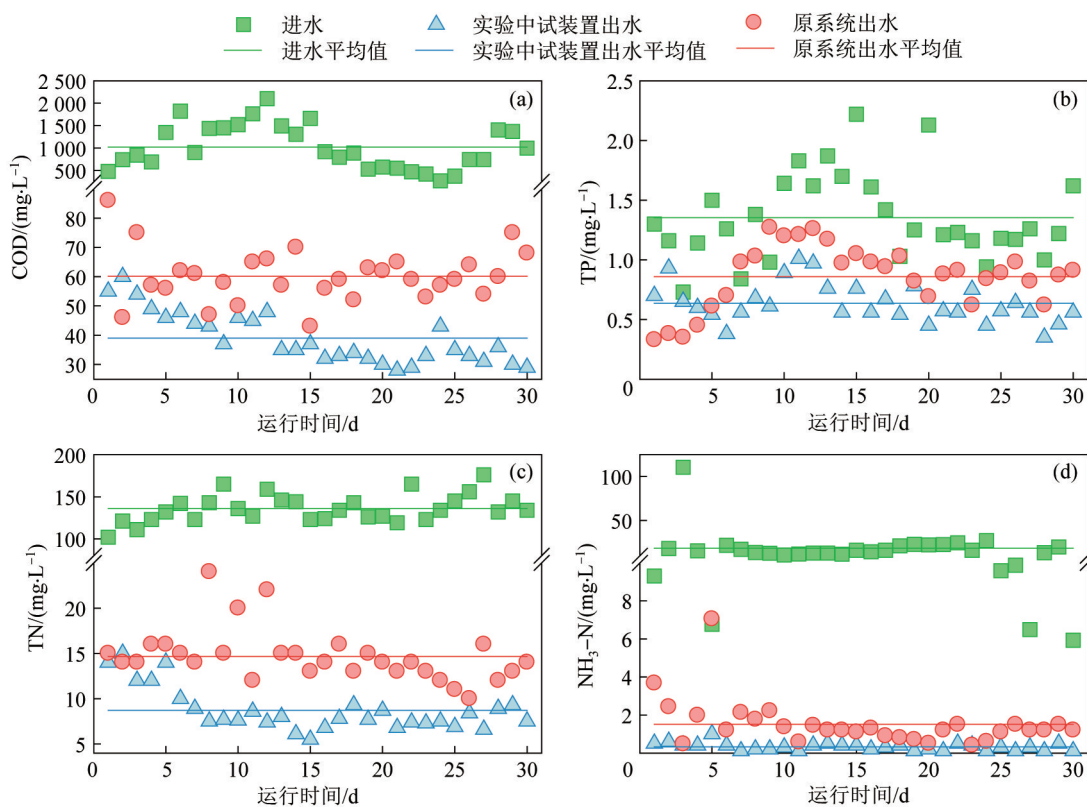


图4 采用填料I的A/O-MBBR耦合工艺对废水的处理效果

Fig. 4 Effect of A/O-MBBR coupling process with filler I on wastewater treatment

如图4所示,填料I经过2周的挂膜和驯化,在系统水量提升至 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 后,出水水质趋于稳定。稳定运行1个月内,中试系统出水COD、TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均分别为39、0.63、8.7、0.32 mg/L,而原系统相应各指标的平均值分别为60、0.85、14.6、1.51 mg/L。由此可见,相对于原有系统,添加填料I后的中试系统的出水水质更加稳定,处理效果更好,水质波动较小。通过分析及查阅文献可以得出,添加填料I,好

氧池的生物量和生物种类均有所增加^[14],微生物的活性增加,导致好氧池COD和氨氮去除效果提升明显;MBBR填料上的生物膜内部存在缺氧区^[15-16],加强了系统脱氮除磷能力,因此出水的总氮与总磷也有明显改善。

2.3 采用填料II的A/O-MBBR耦合工艺的处理效果

图5展示了采用填料II的A/O-MBBR耦合工艺对COD、TP、TN和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理效果。

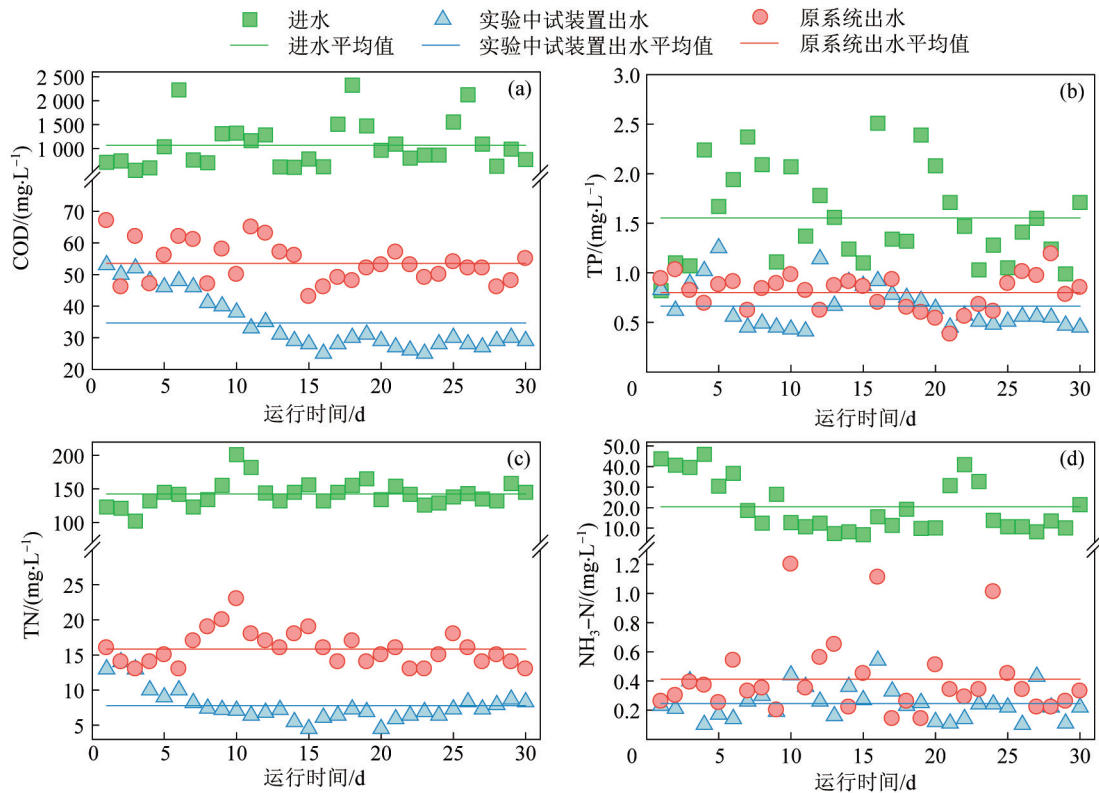


图5 采用填料Ⅱ的A/O-MBBR耦合工艺对废水的处理效果

Fig. 5 Effect of A/O-MBBR coupling process with filler II on wastewater treatment

如图5所示,稳定运行1个月内中试系统出水COD、TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均分别为34.6、0.66、7.79、0.25 mg/L,而原系统相应各指标的平均值分别为53、0.80、15.8、0.41 mg/L,由此可见,相对于原有系统,添加填料Ⅱ后中试系统的出水水质也同样更加稳定,出水效果更优,水质波动更小。

2.4 2种不同MBBR填料处理效果的对比分析

据上描述,填料Ⅰ和填料Ⅱ的添加均可有效改善系统的污水处理性能。但由于填料Ⅰ的厚度小于填料Ⅱ的厚度,填料Ⅰ的流化效果更好,而填料Ⅱ则有着更多的缺氧区域。图6对比了采用填料Ⅰ和填料Ⅱ的A/O-MBBR耦合工艺的出水COD、TP、TN和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。

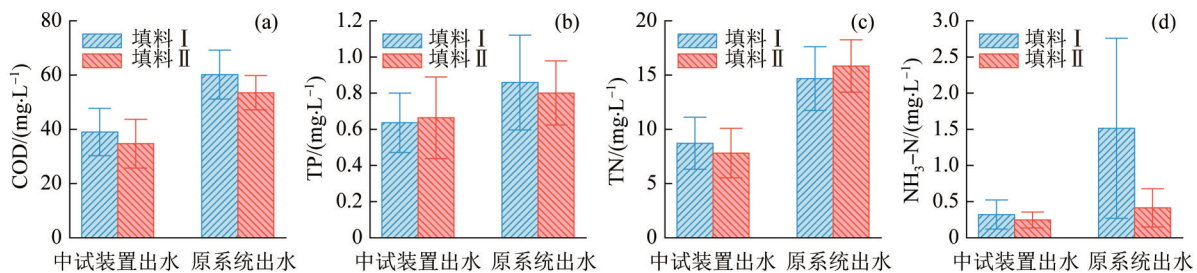


图6 不同填料的A/O-MBBR耦合工艺处理效果的对比

Fig. 6 Comparison of treatment effects of A/O-MBBR coupling process with different fillers

由图6可知,采用填料Ⅱ的A/O-MBBR耦合工艺的硝化与反硝化能力更强,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与TN分别为0.25、7.79 mg/L,均优于采用填料Ⅰ的A/O-MBBR耦合工艺的出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ (0.32 mg/L)与TN(8.70 mg/L)。在

COD去除方面,采用填料Ⅱ的A/O-MBBR耦合工艺出水COD略低于采用了填料Ⅰ的工艺,为34.67 mg/L。考虑到在实验过程中,同期原有系统的出水COD分别为53.4、60.2 mg/L,2种填料对COD去除率的提升效果

相当。而在TP去除方面,采用了填料Ⅱ的A/O-MBBR耦合工艺出水TP为0.66 mg/L,去除率比原系统提升了17.11%,而采用了填料Ⅰ的A/O-MBBR耦合工艺出水TP为0.63 mg/L,去除率比原系统提升了25.97%。

2.5 冲击负荷对A/O-MBBR工艺的影响

图7展示了COD冲击负荷对采用填料Ⅱ的A/O-MBBR耦合工艺处理COD、TP、TN和NH₃-N效果的影响。

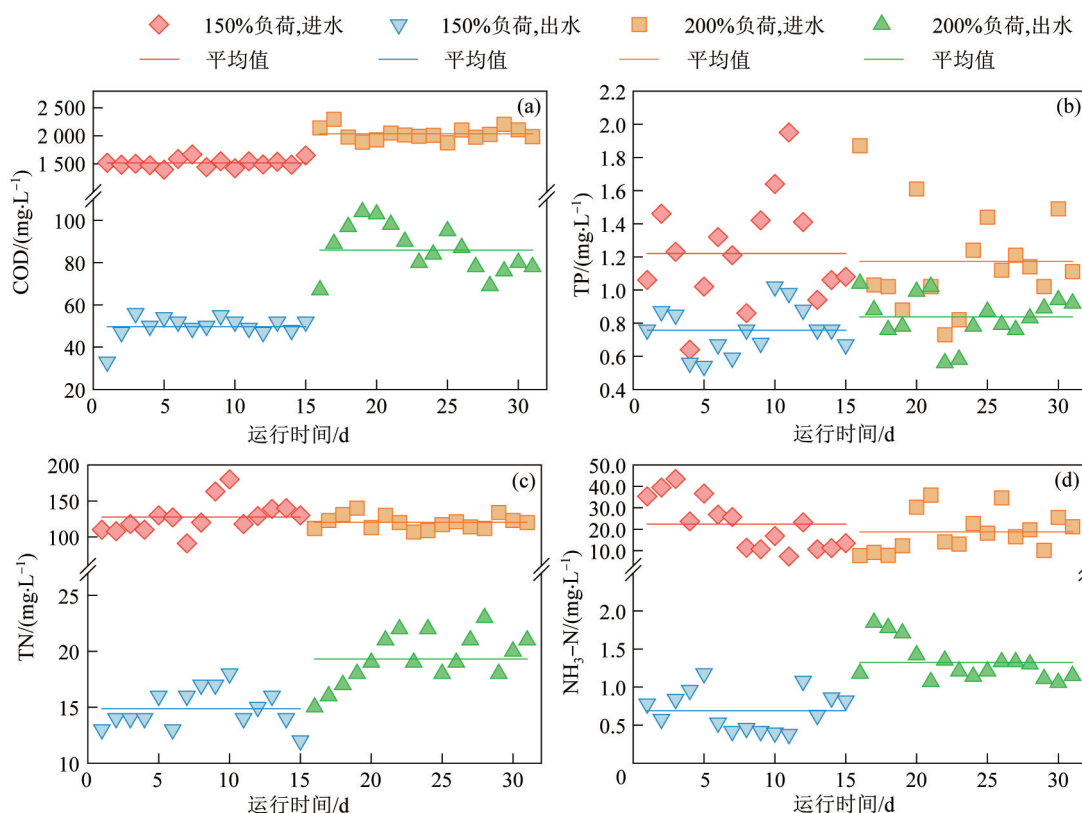


图7 COD冲击负荷对A/O-MBBR工艺的影响

Fig. 7 Effect of COD impact load on A/O-MBBR process

如图7所示,当提升进水COD负荷至原综合废水COD负荷的150%时,出水水质逐渐变差,趋于稳定后COD、TP、TN、NH₃-N平均分别为49.7、0.69、14.8、0.75 mg/L,虽然各平均值均在排放标准要求以下,但是部分指标在部分时段已经超出了排放要求,有超标的风险。当继续提升进水COD负荷至原负荷的200%时,出水COD、TP、TN、NH₃-N平均分别为85.9、1.33、19.3、0.83 mg/L, COD和TN均超过了排放标准,且系统的污泥量明显增加,好氧池DO处于1.5 mg/L以下。因此,当采用A/O-MBBR耦合工艺处理本煤化工实际废水时,在水质不超标时,系统抗COD冲击负荷最高达到150%。

3 结论与展望

采用A/O-MBBR中试系统对新疆某煤化工厂的综合调节池废水进行处理,结果表明,与A/O系统

相比,A/O-MBBR耦合工艺对煤化工废水中的COD、TP、TN和NH₃-N的去除效果更好,且工艺运行更稳定。

对A/O-MBBR耦合工艺来说,填料Ⅰ和填料Ⅱ的投加均可以提高系统处理能力,且从脱氮角度来说,填料Ⅱ效果更好,从除磷角度来说,填料Ⅰ效果则更优。

A/O-MBBR耦合工艺抗COD冲击负荷能力强,当COD负荷提升至150%时,平均出水水质依旧能达到排放标准。

参考文献

- [1] 赵玮. 煤化工技术发展现状及其新型技术研究[J]. 化工管理, 2021(28): 94-95.
ZHAO Wei. Development status of coal chemical technology and research on its new technology[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(28): 94-95.

- [2] 冯锦华. 煤化工行业废水处理技术应用分析[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(8): 3-4.
FENG Jinhua. Application analysis of wastewater treatment technology in coal chemical industry [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(8): 3-4.
- [3] 袁婧, 常风民, 鞠雪敏, 等. 精细化工行业高盐、高浓度有机废水无害化处理现状及发展趋势[J]. 科技导报, 2021, 39(17): 24-31.
YUAN Jing, CHANG Fengmin, JU Xuemin, et al. Status quo of high-salt high-concentration organic wastewater treatment in fine chemical industry and its development trend [J]. Science & Technology Review, 2021, 39(17): 24-31.
- [4] 杨玉旺. 移动床生物膜反应器处理污水的研究应用进展[J]. 工业水处理, 2004, 24(2): 12-15.
YANG Yuwang. Current study and application of MBBR to wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(2): 12-15.
- [5] 王文浩, 李文超, 何岩, 等. 城镇污水处理厂低温硝化强化研究进展[J]. 工业水处理, 2016, 36(6): 7-11.
WANG Wenhao, LI Wenchao, HE Yan, et al. Research progress in the nitrification reinforcement at low temperature for urban sewage treatment plants [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(6): 7-11.
- [6] 龚文静, 潘伟亮, 曹云鹏, 等. MBBR工艺的应用研究及发展前景[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 780-783.
GONG Wenjing, PAN Weiliang, CAO Yunpeng, et al. Application research and development prospect of MBBR process [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(3): 780-783.
- [7] 王庆, 丁原红, 任洪强, 等. 厌氧 MBBR-好氧 MBR 组合工艺对 PU 合成革废水的除氮试验研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(10): 61-64.
WANG Qing, DING Yuanhong, REN Hongqiang, et al. Experimental research on the removal of nitrogen from PU synthetic leather wastewater by combined process anaerobic MBBR and aerobic MBR [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(10): 61-64.
- [8] 李海涛. 基于微电极技术的生物膜载体 MBBR 脱氮性能分析[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 246-251.
LI Haitao. Analysis of nitrogen removal performance of MBBR with different biofilm carriers by microelectrode technique [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 246-251.
- [9] SHITU A, ZHU Songming, QI Wanhe, et al. Performance of novel sponge biocarrier in MBBR treating recirculating aquaculture systems wastewater: Microbial community and kinetic study [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 275: 111264.
- [10] 陈如勇, 张晓霞, 周家中, 等. MSBR 改为三级 A/O-MBBR 连续流工艺的应用效果[J]. 中国给水排水, 2021, 37(14): 108-114.
CHEN Ruyong, ZHANG Xiaoxia, ZHOU Jiazhong, et al. Practical application effect of retrofitted MSBR into three-stage A/O-MBBR continuous flow process [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(14): 108-114.
- [11] ZHANG Miao, GAO Jing, FAN Yajun, et al. Combined effects of volume ratio and nitrate recycling ratio on nutrient removal, sludge characteristic and microbial evolution for DPR optimization [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 104: 69-83.
- [12] ABU BAKAR S N H, ABU HASAN H, MOHAMMAD A W, et al. Performance of a laboratory-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) and its microbial diversity in palm oil mill effluent (POME) treatment [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 142: 325-335.
- [13] 王雪欣, 毕学军, 麻弛张, 等. 两点进水三段 A/O-MBBR 生物脱氮中试研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(17): 62-68.
WANG Xuexin, BI Xuejun, MA Chizhang, et al. Nitrogen removal of pilot-scale three stages A/O-MBBR with two-step-feed [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(17): 62-68.
- [14] 赖竹林, 周雪飞. 移动床生物膜反应器(MBBR)的研究现状及进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(10): 7-11.
LAI Zhulin, ZHOU Xuefei. Research status and progress of moving bed biofilm reactor (MBBR) [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(10): 7-11.
- [15] 闵振. MBBR 悬浮填料加 A/O 工艺处理石化效果及微生物群落分析[D]. 喀什: 喀什大学, 2021.
MIN Zhen. Petrochemical treatment effect and microbial community analysis of MBBR suspended packing A/O combined process [D]. Kashi: Kashi University, 2021.
- [16] 李亚峰, 李旭光, 单连斌, 等. 不同填料对 AA-MBBR 系统处理效果及菌群多样性影响[J]. 工业水处理, 2019, 39(1): 73-77.
LI Yafeng, LI Xuguang, SHAN Lianbin, et al. Influence of different fillers on the treatment effect and flora diversity of AA-MBBR systems [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(1): 73-77.
- [作者简介] 贺飞(1983—), 硕士。E-mail: 357562374@qq.com。
通讯作者: 方辉。E-mail: fanghui@epfortune.com。
- [收稿日期] 2022-08-16(修改稿)