

试验研究

曝气生物流化床反应器深度处理印刷电路板 废水脱氮效能研究

郦朝晖, 崔兵, 宣建锋

(煤科集团杭州环保研究院有限公司, 浙江 杭州 311201)

摘要:印刷电路板生产废水成分复杂,处理难度大。其中,深度脱氮是该类废水处理的难点。本文应用曝气生物流化床反应器处理印刷电路板废水,研究反应器的脱氮效能,分析反应器中 pH 值的变化对脱氮效果的影响。

关键词:印刷电路板废水;曝气生物流化床;脱氮

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2014)05-0013-03

STUDY ON NITROGEN REMOVAL EFFICIENCY OF AERATION BIOLOGICAL FLUIDIZED TANK IN THE ADVANCED TREATMENT OF PRINTED CIRCUIT BOARD WASTEWATER

LI Chao-hui, CUI Bing, XUAN Jian-feng

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Printed circuit board production wastewater contained complicated composition and the treatment was very difficult, especially the advanced nitrogen removal. In this study, the nitrogen removal efficiency was investigated by treatment of printed circuit board wastewater in aeration biological fluidized tank reactor, and the pH effect on nitrogen removal efficiency was discussed.

Key words: Print circuit board wastewater; Aeration biological fluidized tank; Nitrogen removal

印刷电路板(PCB)生产的工序比较复杂,废水种类繁多,成分非常复杂,关于 PCB 废水处理技术一直以来都是环保行业重点研究对象,其中针对重金属废水处理回用、有机废水处理、络合废水处理技术的研究日益成熟,但少见针对氨氮废水处理工艺的研究资料和工程实例。氨氮是水体中重要的耗氧污染物,是造成富营养化的重要原

因之一,自 2010 年 7 月 1 日起,所有电镀、线路板企业需执行《电镀污染物排放标准 GB21900-2008》中表 2 规定的水污染物排放限值,氨氮排放浓度低于 15 mg/L,部分地区环保要求氨氮排放浓度为 5 mg/L,这对原水浓度在 40 mg/L 甚至更高的 PCB 企业而言,氨氮处理达标无疑是个难点。同时,按照国家要求,“十二五”期间减排指标在“十一五”控制化学需氧量(COD)和二氧化硫(SO₂)两项主要污染物排放总量的基础上,将氨氮(NH₃-N)和氮氧化物(NO_x)纳入总量控制指标体系。深度脱氮也成为 PCB 行业面临的新课题。

收稿日期:2014-01-28

基金项目:中国煤炭科工集团有限公司科技创新基金资助项目(2013MS017)

第一作者简介:郦朝晖(1967-),男,学士,工程师,主要从事水处理工程设计。

在同步硝化反硝化生物脱氮机理^[1]和曝气生物流化床技术特点^[2]的启发下,针对电路板废水水质特点,本项目研究的反应器在分析曝气生物流化床结构的基础上,借鉴传统流化床流态化机理,并采用网型宽孔高分子填料作为微生物载体材料,设计了一种新型高效的生物脱氮反应器。

1 反应器原理

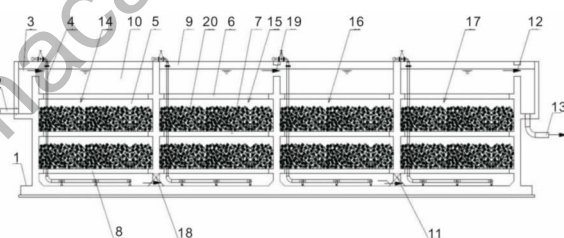
曝气生物流化床(ABFT)是一种新的废水处理技术,该工艺实际上是综合传统活性污泥法与生物膜法优点的双生物反应器。高负载的生物量保证了曝气生物流化床反应器去除污染物的高效和稳定性;运行过程中每个载体内部都存在着良好的好氧、缺氧、厌氧环境,使其内部形成无数个微型硝化-反硝化反应器,故而造成在同一个反应器中同时发生氨氧化、硝化和反硝化联合作用,有力的保证了氨氮的高效去除。目前,该技术已被用于我国城市污水和食品、酿造、造纸、纺织、煤炭、医药和电力等工业废水的二级处理和深度处理中成功应用。与传统的生物流化床相比,该技术采用一种网状宽孔结构的高分子合成载体填料作为流化载体,同时采用多级流化床进行串联的 reactor 结构,具有容积负荷高、占地小、不需要反冲洗、不需污泥回流、不产生污泥膨胀、能耗低等优点。

设计开发的曝气生物流化床反应器具有四个处理区串联,具有以下特点:(1)载体采用网状宽孔结构的高分子合成载体,成功采用微生物与载体的自固定化技术将成活后的微生物固定在生物载体上。该工艺技术在去除有机物的同时,依靠生物酶与载体的固定化技术,先在好氧条件下,利用载体表面的氨氧化细菌可将氨氧化生成 NO_2^- 和 NO_3^- ,然后在缺氧条件(载体内部)下,以废水中所含有机物和某些还原性物质为电子供体,将亚硝酸盐反硝化生成氮气。其优势在于可以通过高浓度地固定细胞,像硝化细菌这样世代时间长的细菌也得以在其生产繁殖,提高硝化和反硝化速度,同时还可以在反硝化过程低温时易失活的反硝化菌,特别是亚硝酸还原菌保持较高的活性,提高冬季处理的稳定性。(2)在曝气生物流化床反应器内,为防止载体流失并保证流化态的形成,至上而下设置上拦截网、中拦截网和下拦截网,载体在拦截网中间处于剧烈运动状态,气-液-固界面不断更新,传质效果好,有利于微生物对污染物的吸附

和降解,强化生物膜的处理效率。

2 反应器结构

本反应器池体采用上下折流式构造,由下至上为曝气管、下拦截网、载体区、中拦截网、载体区、上拦截网、保护区、超高区等。经预处理的 PCB 废水由进水管进入配水槽中,进行均匀布水后进入第一处理区,然后上下折流依次进入第二处理区、第三处理区和第四处理区进行生物逐级处理,并控制废水在第一处理区、第二处理区、第三处理区和第四处理区的停留处理时间,上下生物载体层中间配置网状宽孔结构的高分子合成载体,载体具有挂膜快,流化所需动力小等特点,载体在拦截网中间处悬浮状态,填充率体积比为 30%,鼓风曝气提供载体流化所需要的动力和微生物生长需要的氧气,生物膜与污水充分接触,传质效率高,反应速率明显加快。经过四级处理过的废水经出水管排出,ABFT 反应器结构简图见图 1 所示。



1.池体;2.进水管;3.配水槽;4.曝气装置;5.生物载体层;6.上拦截网;7.中拦截网;8.下拦截网;9.超高区;10.保护层;11.下过水孔;12.上过水孔;13.出水管;14.第一处理区;15.第二处理区;16.第三处理区;17.第四处理区;18.第一下过水孔;19.第一上过水孔;20.聚氨酯高分子生物载体。

图1 曝气生物流化床反应器装置示意图

3 反应器处理效果分析

3.1 pH 值的变化对反应器脱氮效果的影响

pH 值是影响硝化作用和反硝化作用的一个重要的环境因子。硝化反应的最佳 pH 值为 8.0~8.4,当 pH 超出这一范围,硝化速率将降低。当 pH 从 7 下降到 6 时,反应器对氨氮去除率下降,不适宜的 pH 值会影响硝化菌和反硝化菌的增殖和活性,使硝化反应和反硝化反应受到抑制;pH 值从 6 回升到 7 时,氨氮的去除率升高,并恢复到原有处理水平,说明较低的 pH 值只是抑制硝化细菌和反硝化菌的活性,短期不会对微生物发生毒害作用;pH 值从 7 上升到 8 时,氨氮去除率基本保持稳定。考虑到硝化反硝化两过程中碱度消耗与

产生的互补性,许多学者认为硝化过程中 pH 值在 7.0~8.0 范围内变化^[3],从图 2 可以看出,本试验结果与之吻合。试验研究表明,在曝气生物流化床反应器中,脱氮效果最佳 pH 值范围应控制在 7.0~8.0 之间,中性或略偏碱性。

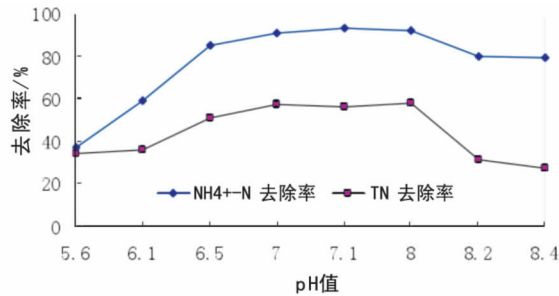


图2 pH 值对同步硝化反硝化的影响

3.2 反应器同步硝化反硝化脱氮效能

本反应器经过 2 个月的运行调试,期间除进水浓度有所波动外,其他反应条件基本维持不变。水力停留时间 6 h,反应器各处理区维持 DO 在 2.5 mg/L 左右,水温 20 ℃左右,进水 pH 维持在 7.5~8.0 之间,中间不补充碱。

各级反应器对氨氮、总氮的去除率及 COD/TN 平均值见表 1。

表 1 各处理区对氨氮、总氮的去除率及 COD/TN

| | 氨氮/(mg/L) | | 总氮/(mg/L) | | COD/TN |
|-------|-----------|-------|-----------|-------|--------|
| | 进水 | 出水 | 进水 | 出水 | |
| 第一处理区 | 进水 | 28.5 | 进水 | 42.8 | 3.65 |
| | 出水 | 10.2 | 出水 | 20.2 | |
| | 去除率/% | 64.20 | 去除率/% | 52.80 | |
| 第二处理区 | 进水 | 10.2 | 进水 | 20.2 | 2.86 |
| | 出水 | 4.6 | 出水 | 14.5 | |
| | 去除率/% | 54.90 | 去除率/% | 28.22 | |
| 第三处理区 | 进水 | 4.6 | 进水 | 14.5 | 2.52 |
| | 出水 | 2.5 | 出水 | 10.8 | |
| | 去除率/% | 45.65 | 去除率/% | 25.52 | |
| 第四处理区 | 进水 | 2.5 | 进水 | 10.8 | 2.37 |
| | 出水 | 1.4 | 出水 | 8.9 | |
| | 去除率/% | 44 | 去除率/% | 17.59 | |

在两个月的运行时间内,进水氨氮平均浓度 28.5 mg/L,出水氨氮平均浓度为 1.4 mg/L,反应器对氨氮平均去除率 95.1%,出水氨氮浓度低于 5 mg/L,反应器具有很好的硝化能力。

进水总氮平均浓度 42.8 mg/L,出水总氮平均浓度为 8.9 mg/L,反应器对总氮平均去除率 79.21%,反应器在曝气好氧条件下,取得良好硝化效果的同时也取得了相对稳定的总氮去除效果。之所以在好氧状态下仍能取得较好的反硝化

效率,主要是由于在反应器中发生了同步硝化反硝化(SND)现象。

在曝气生物流化床系统中,第一处理区的 TN 去除率最高,与氨氮去除率接近,第二、三、四处理区对总氮去除率在 17.59%~52.80%之间,远低于同级反应器的氨氮去除率,也远低于第一处理区的总氮去除率。分析原因,在第一处理区器中发生了较充分的同步硝化反硝化反应,随着 COD/TN 比值下降,由于碳源不足,反硝化反应受到抑制。反应器的 DO 一直保持在 2.5 mg/L 左右,处于好氧状态下,四个处理区中都发生了反硝化过程。

3.3 反应器同步硝化反硝化脱氮机理分析

对于同步硝化反硝化现象,可以从微环境理论和生物学两方面加以解释^[4]。微环境理论认为:由于微生物种群结构、物质分布和生化反应的不均匀性,在活性污泥菌胶团内部和生物膜内部存在多种微环境类型。由于氧扩散的限制,在微生物絮体或生物膜内产生溶解氧梯度,其外表面溶解氧较高,以好氧菌、硝化菌为主;深入絮体或生物膜内部,氧传递受阻及外部氧的大量消耗,产生缺氧区,甚至厌氧区,反硝化菌占优势。控制反应器内溶解氧的水平,调整缺氧厌氧微环境及好氧环境所占的比例,从而促进反硝化作用,达到脱氮的目的。由于微生物的代谢活动以及氧气泡的搅动,使得微环境是可变的,甚至是多变的^[5]。

生物学的解释有别于传统的脱氮理论。传统的脱氮理论认为,硝化反应是由自养型好氧微生物完成,称为硝化菌,而反硝化反应是在缺氧或厌氧条件下完成的。但最近几年,已有报道发现了许多异养微生物能够对有机及无机含氮化合物进行硝化作用。与自养硝化菌相比,异养硝化菌生长快,产量高,能忍受较低的溶解氧浓度和更酸的环境。另有研究表明,大多数异养硝化菌同时也是好氧反硝化菌,这样就解释了同步硝化反硝化现象。

4 展望

以印制电路板废水为处理对象,本曝气生物流化床反应器解决了传统生物流化床技术耗能较高,操作技术复杂的问题,通过试验,研究曝气生物流化床反应器脱氮效能。结果表明:曝气生物流化床具有良好的同步硝化反硝化脱氮效能,能够达到深度处理氨氮的效果,而且系统需要补充的

(下转第 38 页)

能充分发挥沉淀效果,导致后续工艺负荷大,水处理效果差;采用辐流式或竖流式沉淀池,对水量变化调节效果差。预沉调节池设计应尽可能采取顶部开放式结构,并根据排泥量情况选择合理的机械排泥手段,禁止人工排泥,设计容量能够满足调节与预沉双重作用。

(3)气浮除油工艺。部分矿井水处理设施为去除矿井水中含有的少量油污,在混凝沉淀后增加气浮工艺,实际运行效果差,多数处于停运状态。由于矿井水中油脂含量很少,气浮法处理效果不明显,矿井水中含有的少量油脂可以通过沉淀或澄清过程中污泥循环方法去除。

(4)一体化净水器问题。大部分一体化净水器根据地表水源水质情况设计,净水时间一般在 20~25 min 范围内,混凝反应时间与沉淀时间不够充分,矾花形成及煤泥沉淀效果差,出水水质无法满足设计要求;由于过滤材质多采用塑料滤珠,容易吸附油脂结团堵塞,过滤效果变差,造成滤料更换频繁,运维成本高^[4]。

3.3 混凝剂投加问题

未按照先混和剂(PAC)、后助凝剂(PAM)顺序投药,存在同时投加两种药剂,或者先加助凝剂后加混和剂问题;未通过试验确定两种药剂的投加量,直接套用其他矿井水处理厂的投加经验,PAC 与 PAM 投加比例不合理。混凝剂的投加量应通过烧杯试验确定,通常情况下 PAM 投加量应为 PAC 投加量的 1%到 10%。

3.4 煤泥处理

(1)煤泥浓缩后直接排入矿井水厂附近的干化塘(场),使用一段时间后,由于煤泥水积累量过

多,容易造成干化塘库容不足出现溢流,且由于煤泥水发黑,影响周边环境。

(2)煤泥水脱水问题主要包括:采用离心机脱水,故障频繁,脱水效果差;板框压滤机或带式压滤机设计脱水能力不足。由于煤泥水中固体颗粒物含量大,对离心机磨损大,此外,煤泥的吸水性差,因此普通离心机不适用于煤泥水脱水;板框压滤机或带式压滤机在设计过程中,应充分考虑煤泥水的性质与煤泥量,合理设计处理能力。

4 结语

神东矿区矿井水处理的调节、混凝、沉淀等工艺参数应充分考虑矿井水悬浮物具有粒径差异大、比重轻、沉降速度慢等特点。

混凝剂的合理投加与煤泥的及时有效排出是决定悬浮物处理效果的关键,也是设计与运营过程中极易出现问题环节,需要通过优化设计与加强运营管理有效防范。

井水处理过程产生大量含有一定热值的煤泥,且煤泥随意排放破坏环境严重,因此污泥处理应充分体现资源化、减量化和无害化原则。

参考文献

- [1]管大林.煤矿矿井水处理站设计[J].安徽建筑,2002(4):107-108.
- [2]周如禄,高亮,等.煤矿含悬浮物矿井水净化处理技术探讨[J].煤矿环境保护,2001,14(1):10-12.
- [3]朱留生,周如禄,等.新集八里塘煤矿矿井水净化处理改造技术[J].煤矿环境保护,2001,15(2):35-36.
- [4]高亮,周如禄.一体化净水器处理矿井水工艺技术探讨[J].煤矿环境保护,2001,15(2):43-47.

(上接第 15 页)

碱度少,可节省运行费用。同时,具有处理效率高、稳定性强、产泥量少、无污泥膨涨、投资省等优点,在高氨氮废水处理特别是中水回用深度脱氮领域具有广阔的应用前景。由于曝气生物流化床技术涉及气、液、固三相的传递和反应过程,影响因素复杂,下一步应加大动力学理论与氨氮去除率机理的研究。

参考文献

- [1]吕锡武.同步硝化反硝化的理论和实践[J].环境化学,2002,21(6):564-570.
- [2]刘涛,邱廷省.废水生物流化床处理技术现状[J].能源环境保护,2005,19(1):22-24.
- [3]邹联沛,刘旭东,王宝贞等.MBR 中影响同步硝化反硝化生态因子[J].环境科学,2001,22(4):51-55.
- [4]曹国民,赵庆祥,龚剑丽等.固定化微生物在好氧条件下同时硝化和反硝化[J].环境工程,2000,18(5):17-21.
- [5]郑兴灿,李亚新.污水除磷脱氮技术[M].北京:中国建筑工业出版社,1998.44-45.