氮、磷对稳定塘处理制浆废水效果影响的研究*



王 庆[1], 吕炳南[1], 滕 飞[1], 赵景龙[2]

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;
2. 鹤岗华欣纸业有限责任公司, 黑龙江 鹤岗 154109)

WANG Q

摘 要: 研究了氮和磷对稳定塘系统处理制浆造纸废水效果的影响。发现处理效果差异最明显的是厌氧塘,随着停留时间的增加,对兼性塘、好氧塘出水的处理效果的影响越来越小。分别建立了厌氧塘出水 COD_{cr}、厌氧塘一级反应速率常数 K(以 COD_{cr}为底物)与氮、磷的二元二次方程模型,求得在氮、磷取值分别为 0 和 5.2 时处理效果最优。这个结果将用于强化鹤岗华欣纸业股份有限公司稳定塘制浆废水处理。

关键词: 稳定塘;制浆废水;氮;磷;动力学

中图分类号:X703; X793 **文献标识码**:A **文章编号**:0253 - 2417(2003)03 - 0049 - 04

STUDY ON EFFECTS OF NITROGEN AND PHOSPHORUS ON PERFORMANCE OF PULP WASTEWATER TREATMENT IN STABILIZATION PONDS

WANG Qing[1], LÜ Bing-nan[1], TENG Fei[1], ZHAO Jing-long[2]

(1. *School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin* 150090, *China*; 2. *Huaxin Pulp and Paper Ltd., Hegang* 154109, *China*)

Abstract: Effects of nitrogen and phosphorus on the performance of pulp wastewater treatment in stabilization ponds were studied. Result shows that there is a distinct effect in anaerobic ponds. As the hydraulic detention time increased, effects of nitrogen and phosphorus become insignificant. Two regression equations are formulated to express the relationship between the effluent COD and nitrogen and phosphorus, and the relationship between the substrate removal rate constant of the first order reaction and levels of nitrogen and phosphorus at the anaerobic pond phase. From the equation, the optimized nitrogen and phosphorus level has been obtained 0 and 5.2 respectively. This result will be used to improve the pulp wastewater treatment in the stabilization pond of Huaxin Pulp and Paper Ltd.

Key words: stabilization pond; pulp wastewater; nitrogen; phosphorus; kinetics

稳定塘具有构造简单、造价与运行费用低、管理容易等特点。应用稳定塘系统技术处理制浆废水,还可提高废水的可生化性[1]。在我国,特别是对于土地相对廉价的地方,是一种非常经济的处理方法。但是稳定塘也具有占地面积大、污染物去除率偏低的缺点[2]。制浆废水是一种较难处理的工业废水。在寒冷的高纬度地区,要想应用稳定塘处理制浆造纸废水,首先要设法提高处理效率。

* **收稿日期**:2003 - 02 - 21
基金项目:黑龙江省科技计划项目,重大区域科技资助项目(G00QY10)
作者简介:王 庆(1968 -),男,黑龙江哈尔滨人,博士生,研究方向:制浆造纸废水处理。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氮、磷不仅影响微生物的合成,而且对微生物种类具有选择作用,对分解代谢也有一定作用。通过对氮、磷的调控,使稳定塘更有利于有机物降解。制浆废水中氮、磷比较缺乏[3],是废水处理的制约因素。本实验的主要目的就是要找到稳定塘处理制浆废水合适的氮、磷水平,提高微生物数量、活性,提高稳定塘的处理效率。

1 材料与方法

1.1 实验用废水

实验中所用废水为鹤岗华欣造纸厂所排混合废水,经过 60 目筛过滤,然后经沉淀池处理后的出水。工厂用硫酸盐碱法制浆,混合废水主要包括漂白(氯漂和碱抽提)废水,其次为冷凝水和部分黑液。实验水质为(mg/L):COD_{cr} 996、BOD_5 128、SS 270、总氮量 4、总磷量 0.69、pH 值 8.2。

1.2 实验设计

实验设计见表 1。按表 1 向进水中加入氮和磷。

表 1 处理方案设计表[1)]

Table 1 Experimental design on nutrients of nitrogen and phosphorus

试验号 test No.	X_N/ (mg·L^{-1})	X_P/ (mg·L^{-1})
1	30.00	6.00
2	30.00	6.00
3	8.79	1.76
4	51.21	1.76
5	8.79	10.24
6	51.21	10.24
7	60.00	6.00
8	0.00	6.00
9	30.00	12.00
10	30.00	0.00
11	30.00	6.00

1) X_N—每升进水中添加氮量; X_P—每升进水添加磷量。

1.3 实验方法

实验共设 11 组。每组共有 3 个反应器,第一个为厌氧塘反应器,有效容积为 45 L,第二个为兼性塘反应器,有效容积为 30 L,第三个为好氧塘反应器,有效容积为 10.5 L。每天进水为 1.5 L。实验开始时各加入接种水 1 000 mL(来源于前期实验的厌氧塘反应器)。反应器已经运行了 5 个月,进水 COD_{cr} 平均质量浓度为 996 mg/L,11 组反应器按实验设计表进行。运行温度为 20 ℃。实验过程中每 3 d 测定一次出水 COD_{cr}。COD_{cr} 测定方法为密封法[4]。

1.4 数据处理

对所得数据进行多元线性回归。

2 结果与讨论

2.1 稳定塘系统处理效果

表 2 中各塘进水量为 996 mg/L,各塘出水 COD 值为反应器运行 5 个月(运行时间 4～8 月份)的平均值。进水为厌氧塘进水,厌氧塘出水同时又是兼性塘进水,以此类推。可以看出,稳定塘系统的处理

表 2 稳定塘系统不同处理方法 COD_{cr} 去除效果比较

Table 2 Comparison of COD_{cr} removal of stabilization pond system under different treatments

实验编号 test No.	厌氧塘 anaerobic pond		兼性塘 facultative pond		好氧塘 aerobic pond	
	出水/ (mg·L^{-1}) effluent	去除率/ % removal	出水/ (mg·L^{-1}) effluent	去除率/ % removal	出水/ (mg·L^{-1}) effluent	去除率/ % removal
1	321	67.8	227	29.2	181	20.2
2	311	68.8	242	22.2	220	8.9
3	284	71.5	251	11.6	236	6.1
4	373	62.6	287	23.0	248	13.7
5	299	70.0	209	30.0	163	21.9
6	361	63.8	245	32.2	215	12.3
7	385	61.4	278	27.7	234	15.9
8	231	76.8	174	24.5	168	3.7
9	395	60.3	236	40.3	198	16.3
10	334	66.5	228	31.6	189	17.3
11	286	71.2	170	40.6	170	0.0
平均值 average	325	67.3	232	28.4	202	12.4

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

效果,厌氧塘去除率最高,平均为 67.3 %,其次为兼性塘,平均为 28.4 %,好氧塘去除率最低,平均为 12.4 %。厌氧塘、兼性塘、好氧塘三组出水 COD 值的标准差分别为 50、37、30。厌氧塘的标准差最大,兼性塘其次,好氧塘最小。这说明不同处理对出水 COD 值影响最大的为厌氧塘,随着在稳定塘系统的停留时间延长,不同处理对出水 COD 值影响越来越小。因此要着重研究不同处理对厌氧塘出水的影响。

2.2　氮、磷对厌氧塘出水 COD 值的影响

以厌氧塘出水 COD 值作为因变量,营养盐浓度 X 作为自变量进行多元线性回归,可得到方程(1),以表示氮、磷对厌氧塘出水 COD 值的影响。

$$Y = 279.84 + 2.19\,X_N - 15.31\,X_P + 1.46\,X_P^2 \quad (1)$$

方程决定系数 R^2 为 0.893。用方差分析对整个回归方程进行显著性检验,当回归方程包含自变量 X_N、X_P^2、X_P 时,方程 F 值为 19.449,大于 18.77。大于 F 值的概率为 0.001,拒绝回归系数均为 0 的原假设,回归方程具有统计学意义。各回归系数假设检验结果为:常数项显著性水平值为 0.000,自变量 X_N 显著水平值为 0.000,达到极显著水平,自变量 X_P^2、X_P 显著水平值分别为 0.012 和 0.030,都达到显著水平,说明方程非常理想。

方程(1)表明,出水 COD 值与加氮量成正相关,与磷的平方项成正相关,与磷的一次项成负相关。磷取 5.24、氮取 0 时,COD 存在最小值 239.7。说明废水中的含氮量能够满足微生物新陈代谢需要,不需要添加氮素,而磷存在最优值。

2.3　氮、磷对一级反应动力学常数 K 的影响

有机物在稳定塘降解过程中,一般遵循一级反应规律[5],降解速率与反应物浓度成正比。实验中稳定塘系统各单个塘流态更接近完全混合式,可以用方程(2)分别计算厌氧塘、兼性塘、好氧塘动力学常数 K 值[6]。3 个塘的停留时间分别为 30、20 和 7 d,各个塘处理的动力学常数 K 值见表 3。

$$C_e = C_i / (1 + \theta K) \quad (2)$$

式中:C_e —出水 COD;C_i —进水 COD;θ—停留时间,d;K —动力学常数,d^{-1}。

从表 3 看出,厌氧塘平均 K 值为 0.0224,兼性塘为 0.0142,好氧塘 0.0177。厌氧塘处理效率最高。

表 3　各个塘处理动力学常数 K 值

Table 3　Kinetics K value of substrate removal rate constants of treatments

试验号 test No.	厌氧塘 anaerobic pond	兼性塘 facultative pond	好氧塘 aerobic pond
1	0.0226	0.0146	0.0289
2	0.0229	0.0111	0.0127
3	0.0238	0.0058	0.0087
4	0.0209	0.0115	0.0195
5	0.0233	0.0150	0.0313
6	0.0213	0.0161	0.0176
7	0.0205	0.0139	0.0227
8	0.0256	0.0122	0.0053
9	0.0201	0.0201	0.0233
10	0.0222	0.0158	0.0248
11	0.0237	0.0203	0.0000
平均值 average	0.0224	0.0142	0.0177

进一步研究厌氧塘中氮、磷对一级反应动力学常数 K 的影响,以厌氧塘 K 值为因变量,处理变换值 X_N^2、X_N、X_P^2、X_P、$X_N X_P$ 为自变量,进行多元线性回归,得到方程(3)。

$$K = 2.398 \times 10^{-2} - 7.31 \times 10^{-5}\,X_N + 5.111 \times 10^{-4}\,X_P - 4.9 \times 10^{-5}\,X_P^2 \quad (3)$$

回归方程决定系数 R^2 为 0.896,方差分析 F 值 19.60,大于 18.77,大于 F 值的概率为 0.001,拒绝回归系数均为 0 的原假设,回归方程具有统计学意义。各回归系数假设检验结果为:常数项显著性水平值为 0.000,自变量 X_N 显著水平值为 0.000,达到极显著水平,X_P^2、X_P 显著水平值分别为 0.012、0.030,达到显著水平,说明方程非常理想。

首先分析氮素对 K 值的影响,对方程(3)进行降维分析,令 $X_P = 0$,方程(3)变为:

$$K = 2.398 \times 10^{-2} - 7.31 \times 10^{-5}\,X_N \quad (4)$$

方程(4)可表示为一条直线,见图 1。可以看出不加磷,只加氮时,氮对 K 值的影响,随着氮量的增加,K 不断减小。说明制浆造纸废水中氮含量虽然很低,但添加氮素并没有加快降解速率,反而使 K 值降低,出水中 COD 升高。说明废水中的含氮量能够满足微生物新陈代谢需要,添加氮源反而不利于有机物降解,因此不需要添加氮源。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

分析磷对 K 值的影响,令 $X_N = 0$,方程(3)变为:

$$K = 2.398 \times 10^{-2} + 5.111 \times 10^{-4} X_P - 4.9 \times 10^{-5} X_P^2 \quad (5)$$

方程(5)可表示为曲线(见图 2)。可以看出磷对 K 值的影响,当磷为 0 时,随着磷量的增加,K 值不断增加。对方程(5)求导,可获极大值。当磷量为 5.22 时,K 取最大值 0.0253。当磷继续增加,K 值则不断减小。

方程(5)说明,向废水中添加磷的量存在最优值。根据微生物含氮、磷的比例,微生物所需要的磷不可能主要用于合成生物量。因此,此时磷的主要作用是使微生物具有一个降解废水中有机物的适宜环境。

另外,比较方程(1)和(3)可以发现,它们都不含 $X_N X_P$ 项,说明氮、磷交互作用不明显,对厌氧塘出水 COD 值和一级反应动力学常数 K 值影响不显著。

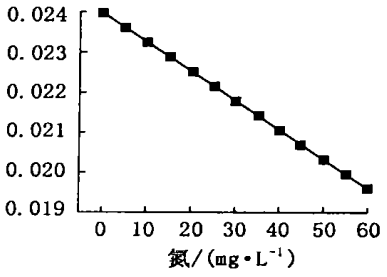


图 1 氮对 K 值的影响

Fig. 1 Effect of nitrogen added on substrate removal rate constant

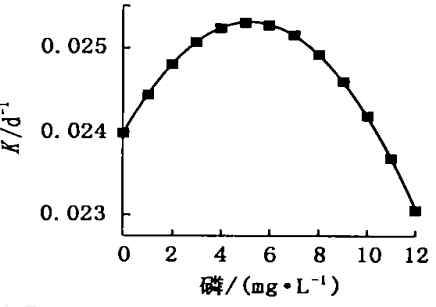


图 2 磷对 K 值的影响

Fig. 2 Effect of phosphorus added on substrate removal rate constant

3 结 论

3.1 在本实验的废水处理系统中,氮、磷对稳定塘系统处理制浆废水的影响是随着停留时间的增加而变小。氮、磷浓度对厌氧塘处理效果影响最大。

3.2 增加废水中氮含量,可使 K 值降低,增加出水 COD 值,降低了处理效果。说明废水中氮含量能够满足微生物新陈代谢需要,不需要添加氮素。

3.3 方程(1)、(3)表明,当氮取 0、磷取 5.24 时,厌氧塘出水 COD 存在最小值;而当氮取 0、磷取 5.22 时,厌氧塘 K 值为最大值。这两个方程得出的最优效果时磷的取值基本一致。从磷的取值以及微生物中所含氮、磷比例推测,磷的作用并不是主要用于生物体的合成,而主要是有利于微生物降解废水中有机物,提高代谢速率。

3.4 氮、磷交互作用不明显,对厌氧塘出水 COD 值和一级反应动力学常数 K 值影响不显著。

参考文献:

[1]ULAS T. Sequential(anaerobic/aerobic) biological treatment of dalaman SEKA pulp and paper industry effluent[J]. Waste Management,2001,21:717-724.

[2]ECKENFDLDER W W Jr. 工业水污染控制(3 版)[M]. 北京:清华大学出版社,2002.

[3]SLADE H. Nutrients within integrated bleached kraft mill:sources and behaviour in aerated stabilization basins[J]. Wat Sci Tech,1999,40(11-12):77-84.

[4]黄君礼. 水分析化学(2 版)[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1997.

[5]MUWAFFAQ M S. Performance evaluation of anoxic and facultative wastewater stabilization ponds[J]. Wat Sci Tech,1996,33(7):141-145.

[6]许保玖. 当代给水与废水处理原理(2 版)[M]. 北京:高等教育出版社,2000.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net