

论述与研究

亚硝酸型硝化——反硝化工艺 处理煤气废水研究

刘俊新 李伟光 金承基 聂梅生
(哈尔滨建筑大学) (建设部科技司)

摘要 针对煤气废水的特点,提出亚硝酸型硝化——反硝化处理煤气废水新工艺。试验结果表明,该工艺与常规生物脱氮工艺相比,污染物负荷能力增加,需氧量和碳源需要量减少,反硝化效率明显提高,可提高总氮去除率。

关键词 煤气废水; 亚硝酸型硝化; 反硝化; 脱氮

1 引言

煤气废水中含有高浓度的氨氮且碳氮比偏低,采用常规的生物脱氮工艺总氮去除率不高。通常认为 $\text{NO}_2^- \text{ N}$ 只是中间产物,一旦出现很快被转化为 $\text{NO}_3^- \text{ N}$,然而在煤气废水脱氮处理中经常出现 $\text{NO}_2^- \text{ N}$ 的积累。采用A/O工艺处理煤气废水时,缺氧池出水中 $\text{NO}_2^- \text{ N}$ 浓度增加,表明缺氧池内碳源不足反硝化也不完全,部分 $\text{NO}_3^- \text{ N}$ 仅转化为 $\text{NO}_2^- \text{ N}$ 而没有成为 N_2 。而这部分 $\text{NO}_2^- \text{ N}$ 在好氧池内又被氧化成为 $\text{NO}_3^- \text{ N}$,如此循环增加了碳源和氧的消耗量,而总氮去除率并没有提高。如果控制好氧池内仅进行亚硝化反应,则在缺氧池内 $\text{NO}_2^- \text{ N}$ 反硝化所需碳源少,可提高反硝化效率。在好氧池内氧的需要量也可减少。

2 试验工艺流程

2.1 试验工艺流程与特点

如图1。试验装置用有机玻璃加工,设计处理水量3L/h,试验工艺中各池的容积比为缺氧:好氧:后曝气=1:1:0.25。本工艺流程的特点:

按亚硝酸型硝化——反硝化运行,此工艺可减少约25%的需氧量和约40%的碳源需要量。

缺氧池内加入填料,反硝化菌生长在上面,不需要污泥搅拌设备;好氧段池用活性污泥法。此工艺使不同的微生物处于各自最佳的工作状态,便于控制。

在后曝气池内,出水中残留的 $\text{NO}_2^- \text{ N}$ 被氧化成 $\text{NO}_3^- \text{ N}$,避免 $\text{NO}_2^- \text{ N}$ 对受纳水体中生物毒害。

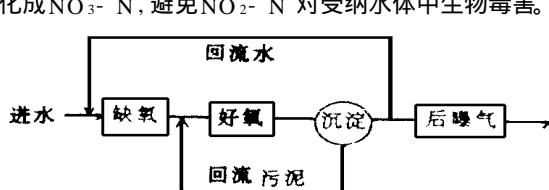


图1 试验工艺流程示意

2.2 试验条件与分析方法

试验用水为哈尔滨市煤气公司生产废水。水质分析方法选用国标方法和适合于煤气废水的方法。微生物的生长情况用显微镜观察。试验期间,各阶段的运行条件列表1,温度基本控制在20~30℃。

3 试验结果与分析

表1中各组条件下的试验结果列表2。由表2可见,试验工艺对各污染物均有较高的去除效率,并在好氧池内保持了亚硝化反应,在后曝气池内出水中残留的 $\text{NO}_2^- \text{ N}$ 被氧化为 $\text{NO}_3^- \text{ N}$ 。

3.1 总氮的去除效果

总氮包括氨氮、有机氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和 SCN^- 。由表2可知,原水中总氮以氨氮为主,约占90%左右;有机氮和 SCN^- 约占10%左右。试验工艺对氨氮的去除效率保持在96%以上,出水中氨氮浓度<10mg/L。



有机氮的去除受 HRT 的影响。由表 2, 当总 HRT 从 48h 缩短到 24h, 有机氮的去除效率降低约 9%; NO₂₋-N 的反硝化发生在缺氧池, 当总 HRT 缩短到 24h 时

出水中硝态氮浓度明显增加。主要由于 HRT 缩短, 硝态氮负荷过高而导致反硝化效率降低。试验工艺对 SCN⁻ 的去除效率始终很高。

表 1 运行条件

总 HRT * (h)	回流比	进水浓度 (mg/L)		曝气池负荷 (kg/kgVSS · d)		缺氧池负荷 (kg/kgVSS · d)
		NH ₄ - N	COD	NH ₄ - N	COD	
48	3~11	170~400	400~2000	0.05~0.50	0.15~1.60	0.01~1.20
36	2~9	150~400	500~2000	0.06~1.00	0.20~3.00	0.01~1.10
29	2~7	150~400	440~1900	0.02~0.65	0.30~2.40	0.01~0.90
24	2~5	150~300	500~1500	0.02~0.50	0.20~2.40	0.01~0.70

* 总 HRT 为缺氧池、好氧池和后曝气池的水力停留时间(HRT)总和。

表 2 试验结果统计表(平均值) 单位 mg/L

项 目		COD	BOD ₅	酚	NH ₄ - N	有机氮	NO ₃ - N	NO ₂ - N	SCN ⁻
总 HRT = 48h	原 水	940	517	209	239	19.5	-	0	4.6
	二沉池	110	19	0.32	14.7	9.0	0.3	20	0.02
	后曝气池	96	8.1	0.09	3.8	7.2	34	1.2	0.03
	去除率(%)	89.8	98.4	99.96	98.4	63.1			99.3
总 HRT = 36h	原 水	1130	535	200	245	23.4	-	-	5.4
	二沉池	134	16	0.40	9.0	11.4	1.8	28	0.13
	后曝气池	106	10	0.16	1.1	10.6	33	3.5	0.10
	去除率(%)	90.6	98.1	99.92	99.6	57.4			98.1
总 HRT = 29h	原 水	730	450	199	210	20.3	-	-	3.0
	二沉池	77	12	0.18	7.6	9.4	3.3	28	0
	后曝气池	72	11	0.13	6.5	9.1	32	2.7	0
	去除率(%)	90.1	97.6	99.93	96.9	55.2			100
HRT = 24h	原 水	950	520	149	211	20.9	-	-	4.1
	二沉池	87	14	0.05	24.2	9.9	1.1	50	0.20
	后曝气池	75	10	0.05	7.0	9.5	55	1.2	0.11
	去除率(%)	92.1	98.1	99.97	96.7	54.5			97.3

根据各含氮物质的去除情况, 试验工艺对总氮的去除如图 2 所示。在总 HRT > 36h 条件下, 总氮去除率 > 80%; 当总 HRT 缩短到 24h, 总氮去除效率明显降低约 14%。

以及后曝气池内进行。由表 2, 对 COD、BOD₅ 和酚的去除效率都比较高, 在缺氧池内去除的 COD 占总去除量的 66.2%~75%; 曝气池内去除的 COD 占 21.9%~32.4%; 后曝气池内去除的 COD 占 0.6%~3.1%。

4 亚硝酸型硝化反硝化的特点

4.1 需氧量分析

生物脱氮系统内氧的消耗包括有机物的氧化、氨氮的硝化和微生物的内源呼吸。由于煤气废水中氨氮浓度很高, 微生物内源呼吸的需氧量可忽略不计。由试验可知, 原水中 66%~75% 的 COD 在缺氧池内被去除, 相应的 BOD₅ 为 80% 左右。根据理论推算, 将 1gNH₄- N 氧化为 NO₂- N 需要 3.43g 的氧, 氧化为 NO₃- N 需要 4.57g 的氧。而微生物降解 1gBOD₅, 约需 1.0~1.5g 的氧。煤气废水中的 BOD₅ 与 NH₄- N 的比例大多在 1~3 1。按此计算, 曝气池内总的需氧量分别为:

亚硝酸型硝化: 按 80% 的 BOD₅ 在缺氧池内

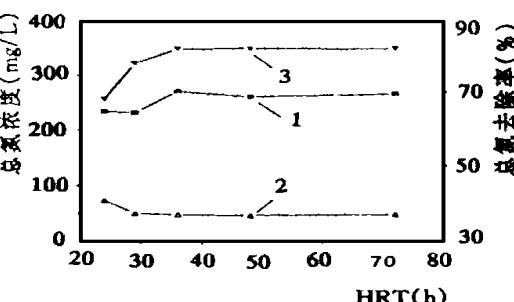


图 2 不同 HRT 条件下的总氮去除效果

1. 进水 2. 出水 3. 去除率

3.2 有机物的去除

在试验工艺中, 有机物的降解在缺氧池和好氧池

被去除

$$\begin{aligned} O &= 1.5 \times \Delta BOD_5 + 3.43 \times \Delta NH_4^+ - N \\ &= 1.5 \times (1 \sim 3) \times 20\% + 3.43 \times 1 \\ &= 3.73 \sim 4.33 \text{ 份氧} \end{aligned}$$

硝酸型硝化: 按 80% 的 BOD_5 在缺氧池内被去除

$$\begin{aligned} O &= 1.5 \times \Delta BOD_5 + 4.57 \times \Delta NH_4^+ - N \\ &= 1.5 \times (1 \sim 3) \times 20\% + 4.57 \times 1 \\ &= 4.78 \sim 5.47 \text{ 份氧} \end{aligned}$$

普通活性污泥法: 没有硝化发生

$$\begin{aligned} O &= 1.5 \times \Delta BOD_5 = 1.5 \times (1 \sim 3) \\ &= 1.5 \sim 4.5 \text{ 份氧} \end{aligned}$$

由此可见, 采用亚硝酸型硝化反应不仅完成了脱氮, 而且需氧量与普通活性污泥法相近, 与硝酸型硝化相比减少约 20%。

4.2 污染物负荷

污染物负荷是重要的设计和运行参数之一, 直接影响处理效果以及工艺设备的投资。采用亚硝酸型硝化去除氨氮的试验结果表明, 当好氧池内的氨氮负荷 $< 0.2 \text{ kg NH}_4^+ - N / \text{kg VSS} \cdot \text{d}$ 时, 氨氮去除率在 99% 以上。在相同的工艺内进行硝酸型硝化时, 若要保持氨氮的去除率在 99% 以上, 氨氮负荷应 $< 0.15 \text{ kg NH}_4^+ - N / \text{kg VSS} \cdot \text{d}$ 。

硝态氮在缺氧池内的反硝化效率与其负荷有关。当硝态氮负荷 $< 0.5 \text{ kg NO}_2^- - N / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ 时, 反硝化率在 98% 以上; 在硝态氮负荷为 $0.9 \text{ kg NO}_2^- - N / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ 时, 反硝化率为 91%。在相同条件下, 若对 $\text{NO}_3^- - N$ 保持反硝化率在 90% 以上, 则缺氧池的负荷应 $< 0.7 \text{ kg NO}_3^- - N / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ 。由此可见, 本工艺中氨氮负荷和硝态氮负荷都高于常规生物脱氮工艺, 因此可相应减小好氧池和缺氧池的容积、降低投资。

4.3 碳氮比

为了保证反硝化过程的顺利进行, 需要有足够的有机物作碳源, 通常碳源由原水提供。图 3 显示了缺氧

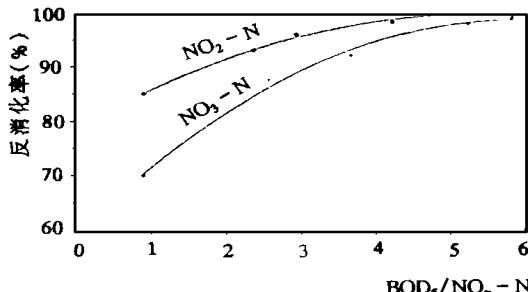


图 3 缺氧池碳氮比与反硝化效果

池进水中硝态氮分别为 $\text{NO}_2^- - N$ 或 $\text{NO}_3^- - N$ 时, BOD_5 与 $\text{NO}_2^- - N$ 或 $\text{NO}_3^- - N$ 的比例对反硝化效率的影响。在相同碳氮比情况下, $\text{NO}_2^- - N$ 的反硝化率高于 $\text{NO}_3^- - N$ 的反硝化率, 而且碳氮比越低, 差距越大。表明 $\text{NO}_2^- - N$ 反硝化所需碳源少。

4.4 pH 值对亚硝酸盐氮积累的影响

硝酸菌适应的最佳 pH 值为 6.75, 而亚硝酸菌的 pH 值最佳范围与硝酸菌有所不同, 图 4 是不同 pH 值条件下 $\text{NO}_2^- - N$ 占总硝态氮比例的试验结果。由图可见, 控制 pH 值 > 7.4 , 则 $\text{NO}_2^- - N$ 占优势。

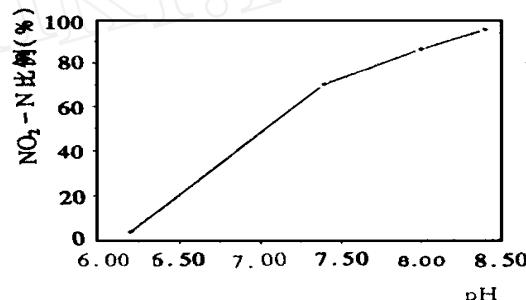


图 4 pH 值对亚硝酸型硝化的影响

5 结论

本试验工艺用于含高浓度氨氮、碳氮比偏低的煤气废水的处理是可行的, 出水中污染物浓度均低于国家的排放标准。缺氧池和好氧池内污染物负荷, 均高于常规生物脱氮工艺。

亚硝酸型硝化反应比硝酸型硝化反应的需氧量减少约 20%。

$\text{NO}_2^- - N$ 反硝化所需碳源少。在 BOD_5 与硝态氮比为 1 时, 亚硝酸型比硝酸型的反硝化效率高 15%。因此, 本试验工艺可提高总氮去除效率。

控制好氧池内 pH 值 > 7.4 , 有利于维持亚硝酸型硝化。

6 参考文献

- 刘俊新等, 高浓度氨氮废水生物脱氮最佳运行条件控制, 哈尔滨建筑大学学报, 1995(5)。
- [日]宗宫 功编著, 污水除磷脱氮技术, 中国环境科学出版社, 1987。

作者简介: 刘俊新 教授

通讯处: 150008 哈尔滨市南岗区海河路 202 号

水处理研究室

(收稿日期 1997- 05- 5)

CHINA WATER AND WASTEWATER

(bimonthly)

ISSN - 1000- 4602

Volume 14

Number 1

Jan. 27, 1998

MAIN CONTENTS**THESES AND RESEARCHES****STUDIES ON TREATMENT OF COAL GASIFICATION WASTEWATER BY NITROUS NITRIFICATION AND DENITRIFICATION PROCESS** (6)

Junxin Liu Weiguang Li Chengji Jin Meisheng Nie
(Harbin Univ. of Arch. & Engng.) *(Ministry of Construction)*

Abstract: In this paper, a new process with nitrous nitrification and denitrification for treating coal gasification wastewater is reported. Test results showed that the loading rates of pollutants can be increased, oxygen demand and carbon source demand can be saved, and efficiencies of denitrification and total nitrogen removal can be clearly increased for the process as compared with the traditional biological process for nitrogen removal.

Keywords: Coal gasification wastewater; Nitrous nitrification; Denitrification; Nitrogen removal

COMBINED PRACTICAL DYNAMIC MODELING PREDICTING HOURLY WATER CONSUMPTION (9)

Mou Lu Hongbin Zhao Hongwei Li Changming Wang
(Harbin Univ. of Arch. & Engng.) *(Shenyang Water Supply Co.)*

Abstract: In accordance with random process theory and time series analysis, a combined practical smoothing model suited to the seasonality, trend and random turbulence of water consumption series was advanced in this paper. The weighted recursive least square method was adopted to find dynamic coefficients of the model in order to make normal day and weekend water consumption patterns dovetail. The model was examined through examples and resulted in small prediction errors.

Keywords: Prediction; Time series; Combined dynamic model; Weighted recursive least square method

EXPERIMENTAL STUDY OF ADVANCED TREATMENT OF RUBBER INDUSTRY WASTEWATER (11)

Zuoliang You Houfeng Liu Chunnan Zhang
(Qinghua University, Beijing) *(Shandong Normal University)*

Abstract: This thesis describes the feasibility study of advanced treatment of rubber industry wastewater from Rubber Factory Qilu Petrochemical Company. Two advanced treatment schemes were put forward and studied respectively in both technology and economy. Results showed that mix treatment scheme, comprising sedimentation

- Sponsored by the Department of Urban Construction of The Construction Ministry
- Edited by the China Water and Wastewater
- Editorial Board Editor in chief Zhongmin Yu
- Published by the North China Municipal Engineering Design Institute
Address Qixiang Tai Road, Hexi District Tianjin
Tel(022)23538974 23342167 Fax(022)23538974 23374502
- Printed by Tianjin First Xinhua Printing House