

高氨氮工业废水处理的初步研究

吴光学, 管运涛, 蒋展鹏, 师绍琪

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

[摘要] 试验采用 SBR 工艺的三种运行方式对高氨氮工业废水的处理进行了初步研究, 并进一步对低溶解氧系统中的活性污泥进行了初始 pH 以及不同溶解氧浓度影响的探索。结果表明: 对于去除氨氮, 低溶解氧系统和传统的缺氧/好氧脱氮工艺具有相似的去除效率, 但前者所需动力费用低; pH 及溶解氧可作为系统运行的指示参数进行控制。

[关键词] 高氨氮工业废水; 序批式间歇反应器; 低溶解氧活性污泥系统

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2004)10-0033-04

Primary study on the treatment of high strength ammonia – nitrogen industrial wastewater

Wu Guangxue, Guan Yuntao, Jiang Zhanpeng, Shi Shaoqi

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Three different SBR operating ways to remove the high strength ammonia – nitrogen industrial wastewater have been studied. Furthermore the effect of pH and DO on the low DO concentration activated sludge system has also been studied. The results show that as to the removal rate of ammonia, the low DO concentration activated sludge had the similar removal rate as the traditional system with the anoxic/aerobic alternative mode, but the operating cost of the former is decreased. So, pH and DO can be considered to be the controlling indicators for the operating of the system.

Key words: high strength ammonia – nitrogen industrial wastewater; Sequencing batch reactor; low dissolved oxygen concentration activated sludge system

由于富营养化等现象的存在, 污水中营养元素氮磷的去除业已引起人们的重视; 就特殊高氨氮工业废水, 尤其是对特殊工业以及小型企业废水(如制药废水、化肥厂排水等)的处理^[1,2], 研究简单易行经济有效地去除氨氮的处理方法是很有价值的。本试验主要采用 SBR 工艺研究高氨氮废水中氨氮的去除及实际运行中能够反映工艺运行状况的参数的选择问题, 以期能为实际应用 SBR 工艺提供有益的参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

SBR 反应器(圆柱形玻璃缸, 有效反应体积为 6L)主要采用三种运行方式: SBR I 为充分好氧+沉淀(停留时间 10 h+2 h), 好氧阶段溶解氧 > 3 mg/L, 不加搅拌装置; SBR II 为低溶解氧+沉淀(停留时间 10 h+

2 h), 低溶解氧阶段溶解氧在 1 mg/L, 不加搅拌装置; SBR III 为缺氧+好氧+沉淀(停留时间 2 h+8 h+2 h)运行方式, 缺氧阶段加搅拌装置, 好氧阶段不加搅拌装置。各种运行方式都采用瞬时进出水方式, 温度为 24~35℃, 每天在好氧结束时排出一定量的污泥混合液以维持污泥停留时间为 10 d, 污泥质量浓度维持在 3~4 g/L; 每一周期沉淀结束排出一定量的水, 维持水力停留时间为 2 d。接种活性污泥取自北京市清河污水处理厂, 活性污泥的沉降性能较好, 脱氮活性较强。

烧杯试验研究初始 pH 影响时采用充足的溶解氧浓度, 温度控制在 20℃, 污泥质量浓度为 3.75 g/L, 主要观察初始 pH 对于氨氮去除的影响; 研究不同溶解氧浓度影响时根据前者结论以及实际废水的性质调节初始 pH 为 7.0, 温度控制在 20℃, 污泥质量

浓度为 3.13 g/L,主要考察 4 h 运行后的各种参数的情况。

1.2 试验材料

进水采用自配水,其中碳氮比主要根据某一制药废水厌氧处理后水质成分进行设计(主要参数 pH 为 7.35, COD 为 1 920 mg/L, 氨氮为 240 mg/L),其他成分根据微生物生长对营养元素所需进行设计,具体组成如表 1 所示。

表 1 进水成分 mg/L

药品名称	质量浓度	药品名称	质量浓度
乙酸钠	585	丙酸钠	445
酵母膏	165	蛋白胨	742.5
CaCl ₂	85	MgSO ₄	360
KCl	350	(NH ₄) ₂ SO ₄	1 000
K ₂ HPO ₄	300	NaHCO ₃	1 000
FeCl ₃ ·7H ₂ O	5	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05
H ₃ BO ₄	1	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.05
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.5

1.3 测定方法

氨氮及硝酸盐氮采用 ORION 电极测定;pH 采用 ORION 的 pH 计测定;溶解氧采用 ORION 的溶解氧仪测定;亚硝酸盐氮的测定采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法^[3];其他参数根据相关标准方法测定^[3]。

2 结果与讨论

2.1 SBR 运行方式试验结果与讨论

以三种 SBR 运行方式去除氨氮的试验中 pH 以及三种主要氮元素形态的变化如图 1~图 4 所示。

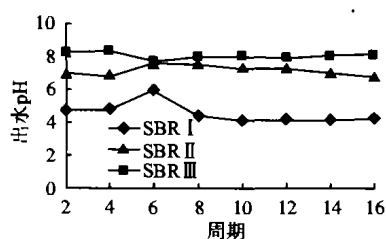


图 1 各运行方式出水 pH 变化

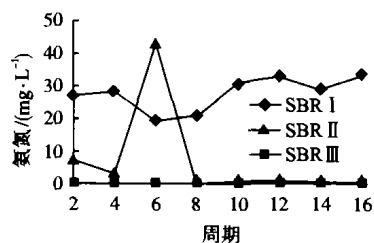


图 2 各运行方式出水氨氮变化

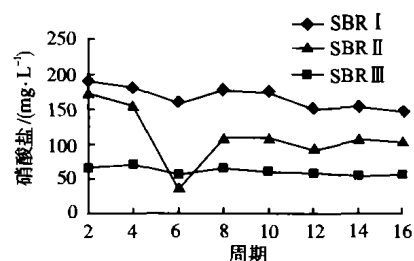


图 3 各运行方式出水硝酸盐氮变化

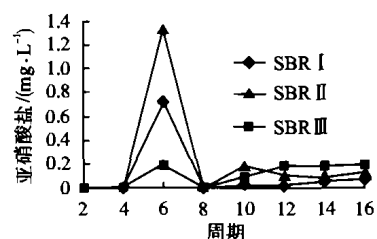


图 4 各运行方式出水亚硝酸盐氮变化

SBR 工艺对于氨氮主要是通过硝化反硝化作用去除,好氧条件下硝化过程会产生一定量的 H^+ ,从而使系统中 pH 有所降低,而缺氧条件下因为反硝化会产生一定的碱度而使 pH 得到升高,图 1 很明显地反映了这两个过程的结果。曝气的 SBR I 系统出水 pH 为酸性,这是因为系统中主要发生硝化作用的缘故;SBR II 和 SBR III 系统则一直维持在 $pH > 7$,说明系统中进行了硝化与反硝化作用,相比较而言,后者较高,这说明后者反硝化能力较强,这从图 2、图 3 可以得到证明。用三种运行方式得出 pH 的变化可以从一个角度反应系统进行硝化以及反硝化的程度。

从图 2 可以看出,合理的 SBR 工艺的运行方式能够有效地去除废水中的氨氮,其中 SBR II 及 SBR III 出水氨氮都达到 $< 1 \text{ mg/L}$,而 SBR I 对于氨氮的去除能力则较差,这主要是因为 SBR I 运行方式所提供的环境主要是利于硝化菌的生长,而没有提供反硝化作用进行的条件,从而使系统中出现酸性现象,同时其硝化产生的硝酸盐氮因为没有反硝化作用而得到较高的积累,进一步抑制了氨氮的氧化。对于 SBR II 及 SBR III 来说,前者采用低溶解氧方式运行,从去除氨氮的角度来看,SBR II 运行方式所需要的曝气量以及动力费用都相应的小于 SBR III 运行方式,所以,如果以去除高氨氮为主要目的时,前者是具有优势的。SBR II 运行方式的 pH 没有出现如 SBR I 方式一样的过度酸化现象,而且其出水硝酸盐比 SBR I 系统低,说明在反应器中发生了一定程度反硝化现象,这一同步硝化反硝化的作用需要更进一步的研究。SBR III 具有传统的前置反硝化运行

方式的特点,主要通过不同阶段进行硝化和反硝化,没有出现硝酸盐氮的较多积累以及 pH 的较大变化,其去除氨氮的能力是较强的,但是因为以好氧段作为反应的结束阶段,所以出水硝酸盐氮还是比较大的,进一步的研究此运行方式可以考虑在缺氧阶段出水,将会利于对硝酸盐氮的去除,进一步使总氮得到较高的去除。

图 1~图 4 中第 6 个运行周期均出现较大波动,是由于曝气器的运行失误使反应器中出现缺氧或者厌氧造成的,可见溶解氧的缺乏,能够使活性污泥系统硝化反硝化受到较大影响。通过以上分析,表明进一步研究 pH 以及溶解氧对于去除氨氮的影响是必要的。

2.2 初始 pH 对氨氮去除影响

因为 SBR II 运行方式中活性污泥已经得到较好的驯化,具有稳定的去除高氨氮的能力,本研究取 SBR II 运行方式中的活性污泥,考察了初始 pH 对氨氮去除的影响,所得溶解氧的变化及氨氮的变化如图 5、图 6 所示。

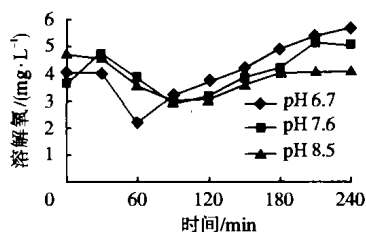


图 5 不同初始 pH 情况下溶解氧变化

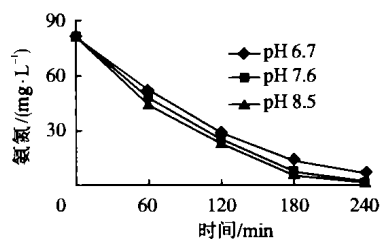


图 6 不同初始 pH 情况下氨氮变化

由图 5 可以看出,溶解氧开始都有所降低,而后逐渐升高,最后达到一定的水平,说明溶解氧的消耗与有机物及氨氮等的消耗相对应,这也与以前的研究相一致^[4],这种现象主要是因为 SBR 在时间序列上具有推流运行方式特性决定的,对于实际应用 SBR 工艺,可以考虑随时间段不同采用不同的曝气量的运行方式以节约运行费用;同时,从图 5 可以看出,初始 pH 较低的系统溶解氧达到最后稳定的时间较长,而初始 pH 较高的系统则较早的出现溶解氧的稳定,由此说明初始 pH 高时去除氨氮的速率

较快,这也可以从图 6 得到证明。

对于氨氮的去除来说(图 6),初始 pH 较高的系统具有较强的去除能力,在经过 4 h 的反应后,氨氮降为 0.466 mg/L,这主要是因为系统初始 pH 较高,可能出现氨氮的吹脱现象,致使去除氨氮的能力稍高;但相比较来说,氨氮的去除主要是通过生物作用进行的;总体来看,初始 pH 对于稳定运行的 SBR II 系统中活性污泥去除氨氮的影响还是比较小的,三种不同初始 pH 情况下去除氨氮的能力都是很高的。

2.3 溶解氧浓度对氨氮去除影响

研究所采用的活性污泥主要来自于 SBR II 运行方式的活性污泥系统。运行过程中测定相应的溶解氧变化情况,得出反应器中溶解氧浓度的变化和 2.2 节中 pH 的变化相似,但是在前 2 h 内相对变化较小,所以此处采用各个试验系统中前 2 h 测定溶解氧浓度的平均值作为所研究的不同溶解氧浓度。图 7、图 8 为系统运行 4 h 后出水 pH 以及氨氮的变化情况。

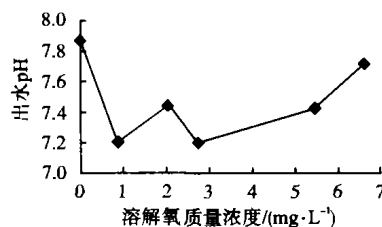


图 7 溶解氧质量浓度对出水 pH 的影响

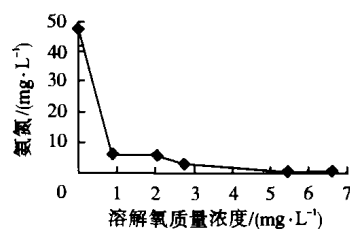


图 8 溶解氧质量浓度对氨氮去除的影响

从图 7 可以看出,在中等浓度溶解氧情况下,系统具有较强的缓冲能力,也可能是硝化与反硝化进行的程度对 pH 影响达到平衡,所以 pH 变化较小;而对于高溶解氧的系统,也没有出现如 SBR I 运行系统的酸化现象,说明低溶解氧系统驯化的活性污泥具有一定的同步硝化反硝化能力,其中选择的微生物能够维持生存环境在合适的状态下,从 pH 比中等溶解氧浓度的系统高可以说明此条件下进行同步硝化反硝化的能力较强。溶解氧浓度对于氨氮的去除有较大的影响(图 8),随着溶解氧浓度的增加,出水氨氮浓度逐渐降低,从低溶解氧时的 5.88 mg/L 降低到高溶解氧时的 0.08 mg/L。对于低溶解氧系

高频超声降解造纸黑液的研究

吴晓辉, 周珊, 陆晓华

(华中科技大学环境科学研究所, 湖北 武汉 430074)

[摘要] 以武汉晨鸣纸业的黑液为研究对象, 采用 1 040 kHz 的高频超声处理造纸黑液。考察了不同频率、饱和气体、离子强度、催化剂等对超声降解效果的影响。结果如下: (1) 与低频超声相比, 高频超声有更强的降解有机物的能力, 在 30 min 的反应时间内 COD_{Cr} 的去除率达到 20.8%; (2) 溶解气体的存在, 有利于大分子有机物的降解; (3) 加入适量的 NaCl 能强化超声降解效果; (4) TiO_2 的存在可提高超声降解效果。

[关键词] 高频超声; 黑液; 降解; 废水处理

[中图分类号] X793; X703.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2004)10-0036-03

Study on the degradation of black liquor by using high-frequency ultrasound

Wu Xiaohui, Zhou Shan, Lu Xiaohua

(Environmental Science Research Institute, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The black liquor (taken from Wuhan Chenming Papermaking Co., Ltd.) was sonicated by 1 040 kHz ultrasound (US). The effects of US frequency, dissolved gas, ionic strength and coexist catalyst on ultrasonic degradation efficiency of black liquor have been studied. The results are as follow: (1) Compared with the low frequency US, high frequency US has stronger capability of the degradation of organic contaminants. In the first 30 min, the removal ratio of COD_{Cr} is 20.8%; (2) High-molecule contaminants are easier to be degraded with the dissolved gas coexisting; (3) Addition of appropriate NaCl enhanced the degradation efficiency of black liquor; (4) Coexistent TiO_2 increases the ultrasonic degradation efficiency.

Key words: high-frequency ultrasound; black liquor; degradation; wastewater treatment

制浆造纸行业的主要污染源是化学制浆的蒸煮黑液, 所产生的 COD_{Cr} 、 BOD_5 约为全制浆过程的

90%以上, 主要成分有木素、纤维素、半纤维素、糖类等^[1]。近年来, 利用超声降解水体中有机污染物

统, 为达到一定的去除氨氮的效果, 需要保证充足的反应时间, 对于实际处理时, 可以通过一定的实验选择出合适的溶解氧浓度以及曝气时间, 寻求最佳的运行参数, 以节省相应的运行费用。

3 结论

(1) 接种污泥取自脱氮活性污泥工艺有利于系统的氨氮去除, 并具有驯化快的优点。

(2) 高氨氮废水(进水氨氮质量浓度在 240 mg/L)中氨氮可以采用适宜的 SBR 运行方式得到较好的去除(出水氨氮 < 1 mg/L), 如传统的硝化反硝化方式和低溶解氧运行方式, 后者相对来说运行费用较低; 完全好氧方式对于氨氮的去除能力有限, 这主要是因为 pH 的过度降低或者是积累的较高硝酸盐氮的抑制造成的。

(3) pH 和 DO 能较好的反映生物处理氨氮过程

中硝化反硝化进行的程度, 可通过监测这两个指标的变化情况对系统进行适时的监测与控制。

(4) 试验由于溶解氧的不足导致亚硝酸盐氮的积累, 这为研究短程硝化反硝化提供有益的线索。

[参考文献]

- [1] 陈怡, 卢建国. 曝气生物流化床处理高浓氨氮废水[J]. 中国给水排水, 2003, 19(4): 88-90
- [2] 刘志强, 苗群, 贾军墩, 等. 小氮肥企业高氨氮废水处理的试验研究[J]. 青岛建筑工程学院学报, 2003, 24(2): 26-29
- [3] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 260-263
- [4] 高景峰, 彭永臻, 王淑莹, 等. 以 DO、ORP、pH 控制 SBR 法的脱氮过程[J]. 中国给水排水, 2001, 17(4): 6-11

[作者简介] 吴光学(1979—), 2004 年毕业于清华大学环境系, 硕士。电话: 010-62772987, E-mail: wgx01@mails.tsinghua.edu.cn。

[收稿日期] 2004-02-11