沸石床多级生物膜系统处理焦化废水的研究

赵文涛^{1,2}, 黄 霞^{1,2}, 何 苗^{1,2}, 张彭义^{1,2}, 左晨燕^{1,2}

(1.清华大学 环境科学与工程系,北京 100084; 2.清华大学 环境模拟与污染控制国家 重点联合实验室,北京 100084)

摘 要: 采用沸石床多级生物膜系统处理焦化废水,考察了沸石填料对 NH₃ - N的吸附特性 以及系统的启动性能、去除效果和功能分区。结果表明,在 25 时,沸石填料对 NH₃ - N的吸附符 合 Langnuir等温式,极限吸附容量为 0.318 mg/g;系统启动时间约为 40 d,其中挂膜为 7 d,硝化菌 驯化为 3 d,异养菌驯化为 30 d;稳定运行条件下,当系统进水 NH₃ - N负荷 0.10 kg/(m³ · d)时, 出水 NH₃ - N和 COD平均浓度分别为 (2.4 ±1.2) mg/L和 (134 ±34) mg/L,平均去除率分别为 98 1%和 85.8%, NH₃ - N达到了国家一级排放标准, COD达到了国家二级排放标准;系统的好氧 段出现了三个功能区,即以去除 COD为主的 C区、同时去除 COD和 NH₃ - N的 C/N区及以去除 NH₃ - N为主的 N区。

关键词: 焦化废水; 沸石; 多级生物膜系统 中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 4602(2008)13 - 0018 - 05

Study on Zeolite Bed Multistage Biofilm System for Treatment of Coking Wastewater

ZHAO W en-tao^{1,2}, HUANG X ia^{1,2}, HE M iao^{1,2}, ZHANG Peng-yi^{1,2}, ZUO Chen-yan^{1,2}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084,

China; 2 State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Tsinghua

University, Beijing 100084, China)

Abstract: The zeolite bed multistage biofilm system was used to treat coking wastewater The adsorption characteristics of ammonia nitrogen by zeolite media, start-up, pollutants removal and function zones of the system were investigated The results indicate that the adsorption of ammonia nitrogen by zeolite media follows the Langmuir adsorption isotherm equation, with maximum adsorption capacity of 0. 318 mg/g at 25 . The start-up time of the system is about 40 days, consisting of 7 days for biofilm formation, 3 days for nitrobacteria domestication and 30 days for heterotrophic bacteria domestication W hen the NH₃ - N bading in the system influent is less than or equal to 0. 10 kg/ (m³ · d), the average effluent NH₃ - N and COD concentrations are (2.4 ± 1.2) mg/L and (134 ± 34) mg/L with average removal rates of 98. 1% and 85. 8%, respectively. The NH₃ - N meets the national first class discharge standard, and the COD meets the national second class discharge standard Three different pollutant removal function zones, named as decarbonization zone, decarbonization/nitrification zone and nitrification zone exist in aerobic stage.

基金项目:国家杰出青年基金资助项目(50725827)

第 24卷 第 13期

Key words: coking wastewater;

焦化废水中含有大量的酚、氰、NH₃-N和其他 有毒难降解有机物^[1,2],采用生物法处理时容易引 起异养菌与硝化菌的竞争,且会对硝化菌的活性产 生抑制作用^[3],造成出水 NH₃ - N浓度波动较大。

P. Chudoba等研究发现,在生物处理工艺中将 不同功能的细菌分隔在不同的生物膜反应器中,容 易控制各细菌的最佳生长条件,从而提高处理效 果^[4]。Kazuhiko Noto等也发现,在不增加容积的前 提下,将单一反应器分成多级系统能提高系统的硝 化效果^[5]。

沸石对氨氮有良好的吸附性能,将其作为生物 膜载体受到了广泛关注^[6~10]。笔者选择沸石作为 生物填料,并与多级生物膜系统相结合,构建了沸石 床多级生物膜系统,以期提高对焦化废水中氨氮和 COD的去除效果。

- 1 试验材料与方法
- 1.1 试验装置和操作条件

滞石床多级生物膜推流反应器如图 1所示。





Fig 1 Schematic diagram of zeolite bed multistage biofilm

system

该装置由两组串联,每组有 4个相同的单元反 应器,单元反应器的有效容积为 10.6 L,系统总有 效容积为 84.8 L。沸石为浙江缙云天然斜发沸石, 粒径为 3~5 cm,真密度为 2 248 kg/m³,堆积密度为 944 kg/m³,填充比例为 42.0%。

系统启动和稳定运行时所采用的工况为 A1/ A2/O1/O2/O3/O4/O5/O6(A1、A2为厌氧单元,O1 ~O6为好氧单元),沿程推流且无出水回流。系统 的总水力停留时间 (HRT)为 40 h,用加热器控制温 度在 27~33 ,好氧单元的 DO 控制在 2~6 mg/L。

zeolite; multistage biofilm system

焦化废水取自首钢焦化厂的调节池,试验时用磷酸 调节 pH值为 7.0~7.5。

1.2 分析方法

分析项目主要有 COD、NH₃ - N、NO₃ - N等,均 采用国家标准方法测定^[11]。

1.3 沸石吸附等温线的测定

选取粒径为 3~5 cm 的天然沸石 .用去离子水 洗净后浸泡过夜,于105 下烘 6 h,于干燥器中保 存待用。取初始 NH3 - N浓度为 5. 2, 19, 41, 56, 77, 94、116 mg/L的 NH4 Cl溶液各 500 mL于 1 L塑料 杯中,放入 102 g洗净并干燥的沸石填料,在 25 下用搅拌器搅拌 (100 r/min) 8 h后 ,测定溶液中的 NH₃-N浓度。

1.4 系统的启动方法

异养菌相对于自养硝化菌具有更快的繁殖速度 和更强的挂膜能力,所以系统启动的关键是确保有 良好的硝化菌挂膜效果。在接种污泥前,对沸石填 料用 NH3 - N浓度为 600 mg/L的 NH4Cl溶液进行 吸附预处理,以尽量减少启动时沸石对 NH。- N的 吸附。填料经预处理后,各单元反应器接种首钢焦 化厂曝气池硝化效果较好的活性污泥上清液 3 L, 进培养硝化菌的自配水,循环 7 d后连续进、出水, 12 d后逐渐用焦化废水替代自配水,并不断提高焦 化废水的比例直至进水完全为焦化废水。

2 结果和讨论

2.1 沸石对 NH₃ - N 的吸附性能

用 Langmuir吸附等温式拟合沸石对 NH₃ - N 的吸附过程,结果见图 2。



图 2 沸石吸附 NH₃ - N的 Langm uir 拟合结果



· 19 ·

$$q = \frac{0.139 \times 0.318C_{\rm e}}{1+0.139C_{\rm e}} \tag{1}$$

可见,沸石对 NH₃ - N的吸附符合 Langmuir吸 附等温式,这和其他研究者的结论相同。极限吸附 容量为 0. 318 mg/g,比其他研究者的略低,原因可 能是本研究采用的天然沸石粒径较大^[12]。

2.2 系统的启动特性

图 3为沸石床多级生物膜系统启动初期进、出水 NH₃-N及出水 NO₃-N的历时曲线(进水 NO₃-N 浓度很低,多日没有检出)。



Fig 3 Duration curve of $NH_3 - N$ and $NO_3 - N$ during

start-up stage

系统连续进、出水运行期间,前 2 d在出水中几 乎检不出 NO₃ - N,而 NH₃ - N浓度有较大下降,这 是沸石离子交换作用的结果。之后出水 NO₃ - N 浓度升高,说明沸石表面形成了硝化生物膜。运行 6 d后对 NH₃ - N的去除效果基本稳定,进水 NH₃ - N 平均浓度为 120 mg/L,出水 NH₃ - N <15 mg/L,平 均为 4.3 mg/L,去除率 >95%。可见,硝化菌的挂 膜和驯化时间均很短,分别为 7 d和 3 d。

从第 12天开始系统进焦化废水,出水 NO₃⁻-N 浓度先突然下降再缓慢上升。这一方面是因为焦化 废水替代速度过快,进水 NH₃-N浓度在短时间内 超过 250 mg/L,过高的 NH₃-N浓度对系统中的硝 化菌产生了冲击和抑制作用;另一方面,焦化废水快 速替代自配水后,大量毒性物质进入系统,对硝化菌 有抑制和毒害作用。

图 4为系统启动过程中进、出水 COD 浓度的历时曲线。

由图 4可知,进焦化废水后系统对 COD的去除 效果不断提高,运行 30 d左右就已有较高的去除 率,异养菌驯化完毕。结合硝化菌的挂膜,系统的总 启动时间约为 40 d。第 45~60天,进水 COD 平均 为 1 030 mg/L,出水平均为 203 mg/L,去除率为 80.3%。





2.3 稳定运行条件下的除污效果

在稳定运行的条件下,系统进水 NH₃ - N、COD 负荷与对 NH₃ - N、COD的去除效果及其去除负荷 之间的关系见图 5、6。



图 5 进水 NH₃ - N负荷与对 NH₃ - N的去除率和 去除负荷的关系

Fig 5 Relationship of influent NH₃ - N loading with NH₃ - N removal efficiency and NH₃ - N removal loading

从图 5可以看出,在进水 NH₃ - N负荷 0.10 kg/(m³ · d)时,出水 NH₃ - N < 15 mg/L,达到了国 家一级排放标准(GB 8978—1996),且对 NH₃ - N 的去除负荷随着进水负荷的提高呈线性增加;当进 水 NH₃ - N负荷 >0. 10 kg/($m^3 \cdot d$)时,出水 NH₃ - N > 15 mg/L_o



图 6 进水 COD负荷与对 COD的去除率和去除负荷的关系

Fig 6 Relationship of influent COD bading with COD removal efficiency and COD removal bading

从图 6可以看出,出水 COD浓度随着进水负荷的提高而缓慢上升,对 COD的去除率最高可达 90.2%,并且在试验的负荷范围内系统对 COD的去 除负荷随着进水负荷的提高而线性增加。如要保证 出水 NH₃ - N < 15 mg/L,则需控制进水 NH₃ - N 负 荷 0.10 kg/(m³ · d)。在此负荷下,出水 NH₃ - N 和 COD的平均浓度分别为 (2.4 ±1.2) mg/L 和 (134 ±34) mg/L,平均去除率分别为 98.1%和 85.8%,NH₃ - N达到了国家一级排放标准,COD达 到了国家二级排放标准。

2.4 系统沿程的功能分区

不同进水负荷下,对沿程各单元反应器出水 COD和 NH₃ - N的测定结果分别见图 7和图 8。

从图 7可以看出,在系统前段的好氧单元反应 器中 COD 浓度明显下降,在第 246,262天,O1和 O2两个单元反应器对 COD 的去除贡献率分别为 74.4%和 74.5%,是主要的 COD 去除功能区(简称 C区)。COD 浓度下降到一定程度后,在后续的好 氧单元反应器中变化很小。进水负荷提高后(第 175天),C区扩增至 O1,O2,O3等三个单元反应 器,总的 COD去除贡献率为 78.5%。可见随着进 水 COD负荷的增大,异养菌的生长区间也增大,C 区出现了后移。这是因为焦化废水中易于降解的物 质在前段反应器中基本被去除,残留的多为难生物 降解物质,仅通过延长曝气时间难以进一步被微生 物利用。当进水负荷提高并超过原有异养区的降解 能力后,多余的有机物就进入后续单元反应器,在有 易生物降解物质存在的条件下,异养菌能快速生长 形成生物膜,从而使得 COD的去除功能区增大。





图 8 NH₃ - N浓度的沿程变化

Fig 8 NH₃ - N reduction along reactor cells

从 NH₃ - N浓度的沿程变化可以看出,在 C区 主要的 COD去除单元 (如第 175天的 O3、第 246天 的 O1、第 262天的 O2反应器)中, NH₃ - N浓度有 所升高,这可能是由于焦化废水中含氮有机物的氨 化所致。在 C区后的单元反应器中 NH₃ - N浓度才 有明显下降,如第 175天的 O4、O5和第 246天的 O3、O4两个单元反应器对 NH₃ - N的总去除贡献率 分别为 80.1%、87.9%,是主要的硝化功能区(简称 N区)。这一方面是因为 C区前段高浓度的焦化废 水对硝化菌有毒害作用;另一方面,异养菌相对于自 养硝化菌有更强的竞争能力,在可利用有机物浓度 较高的单元反应器中异养菌占据优势,只有当有机 物浓度降低到一定程度后,硝化菌才能发挥作用。 有机负荷提高后 C区增大,使原先紧邻 C区的硝化 单元反应器的硝化能力受到影响,硝化功能区相应 沿程后移。COD 去除功能区和硝化功能区之间存 在过渡单元反应器,其既有去除 COD的功能又有硝 化功能,为脱碳 硝化区(C/N区)。

3 结论

试验的天然斜发沸石在 25 下对 NH₃ - N 的吸附符合 Langmuir等温式,其极限吸附容量为 0.318 mg/g。

沸石床多级生物膜系统的启动时间约为 40 d,其中挂膜为 7 d,硝化菌驯化为 3 d,异养菌驯 化为 30 d。

在稳定运行条件下,当系统进水 NH₃ - N 负荷 0.10 kg/(m³ · d)时,出水 NH₃ - N和 COD 平均浓度分别为(2.4 ±1.2) mg/L和(134 ±34) mg/L,平均去除率分别为 98.1%和 85.8%,NH₃ - N 达到了国家一级排放标准,COD达到了国家二级排 放标准。

滞石床多级生物膜系统的好氧段存在三个 明显的功能区: C区、C/N 区和 N区。在 C区内 COD浓度迅速下降,异养菌占优势; C/N区中 COD 浓度有少量下降,对 NH₃ - N的去除率开始提高,异 养菌和自养菌共存;在 N区中 COD浓度基本不变, NH₃ - N浓度迅速下降,自养菌占优势。

参考文献:

- [1] Zhang M, Tay J H, Qian Y, et al Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH₃ - N removal [J]. Water Res, 1998, 32 (2): 519 - 527.
- [2]何苗,张晓健,瞿福平,等. 焦化废水中芳香族有机物
 及杂环化合物在活性污泥法处理中的去除特性 [J].
 中国给水排水,1997,13(1):14-17.
- [3] 胡九如,姚亮,蔡建安,等. 膜生物反应器去除焦化废 水中氨氮的试验研究[J]. 中国给水排水,2006,22 (21):71-73.

- [4] Chudoba P, Pujol R. A three-stage biofiltration process: performances of a pilot plant [J]. Water Sci Technol, 1998, 38 (8 - 9): 257 - 265.
- [5] Kazuhiko Noto, Takako Ogasawara, Yuichi Suwa, et al Complete oxidation of high concentration of ammonia by retaining incompatible nitrification activities in threevessel system [J]. Water Res, 1998, 32 (3): 769 - 773.
- [6] Chang Won-Seok, Hong Seok-Won, Park Joonkyu Effect of zeolite media for the treatment of textile wastewater in a biological aerated filter [J]. Process Biochem, 2002, 37 (7): 693 698
- Junga Jin-Young, Chung Yun-Chul, Shinb Hang-Sik, et al Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process[J]. Water Res, 2004, 38 (2): 347 354.
- [8] 郭彦,陈吕军,温东辉. 沸石曝气生物滤池中亚硝酸 盐氮积累的研究 [J]. 中国给水排水,2006,22(9):73
 77.
- [9] 张硕,张玉先,汪胜,等. 生物沸石溶气滤罐处理低温 微污染原水的中试 [J]. 中国给水排水, 2006, 22 (23):47-51.
- [10] Chung Y C, Son D H, Ahn D H. Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media[J]. Water Sci Technol, 2000, 42 (5): 127 - 134.
- [11] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第 4 版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002
- [12] Gurdeep Singh, Bably Prasad Removal of ammonia from coke-plant wastewater by using systhetic zeolite [J].
 W ater Environ Res, 1997, 69 (2): 157 161.

作者简介:赵文涛(1979-),男,浙江诸暨人, 博士研究生,主要从事焦化废水处理和膜 生物反应器研究。

电话: (010) 62796518

 ${\bf E}$ - ${\bf mail:} zwt02@mails tsinghua edu cn$

通讯作者:黄霞

收稿日期: 2008 - 03 - 25